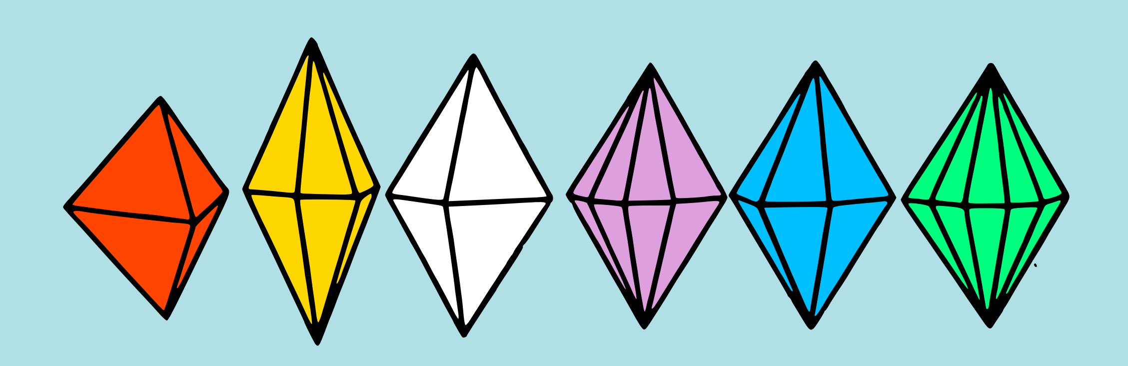
E. Flint

PRINCIPES de CRISTALLOGRAPHIE



Éditions Mir Moscou

Е. ФЛИНТ

НАЧАЛА КРИСТАЛЛОГРАФИИ

*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»

МОСКВА

E. FLINT

PRINCIPES de CRISTALLOGRAPHIE

3e édition

ÉDITIONS MIR·MOSCOU

Traduit du russe par C.-R. Monney

на французском языке

Chapitre premier

*

DOMAINE DE LA CRISTALLOGRAPHIE. LIENS AVEC LES AUTRES SCIENCES. HISTORIQUE

La cristallographie est la science des cristaux. Elle étudie la formation, la croissance, la forme extérieure, la structure interne et les propriétés physiques de la matière cristallisée.

Le mot « cristal » est d'origine grecque. Il a été constitué avec deux racines : κρυος qui signifie froid, et στελλεσθαι qui signifie se solidifier. Le mot composé a donc le sens de « solidifié par le froid ». Les Grecs, ainsi que beaucoup plus tard d'autres savants tel Sténon (1638-1686), désignaient par le mot *κρυςταλλοσ* le cristal de roche. Ils pensaient que le cristal de roche se formait à partir des cristaux de glace. Selon certains philosophes de l'ancienne Grèce la glace acquiert une forme particulière si elle est soumise à l'action d'une basse température, c'est-à-dire si elle est « condensée par le froid », et que ce nouvel état se conserve à la température ordinaire.

Pendant longtemps la cristallographie faisait partie de la minéralogie dont elle constituait l'un des chapitres d'introduction. Mais elle est devenue une science indépendante depuis la fin du XIXe siècle. Cette évolution est due principalement aux causes suivantes :

1) Au fur et à mesure que la chimie, et spécialement la chimie organique, se développait, on se rendit compte qu'un très grand nombre de corps, qui n'ont rien de commun avec les minéraux, peuvent prendre la forme cristalline.

2) Les cristaux ou, plus exactement, les corps cristallisés, sont extrêmement répandus. La plupart des corps et des objets qui nous entourent ont une structure cristalline. La terre et les pierres que nous foulons, les murs et les toits de nos maisons, et même les arbres, s'arrangent en un ordre cristallin parfait ou imparfait, parfois très compliqué. (Le bois est formé en grande partie de cellulose $(C_6H_{10}O_5)_{12}$ dont les molécules allongées ont une structure cristalline.)

3) Les cristaux possèdent un grand nombre de propriétés différentes, qui leur sont spécifiques.

Historique

Depuis longtemps on a observé que les cristaux sont soumis à des lois de discontinuité qui leur sont propres et qui caractérisent leur structure réticulaire.

Les premières indications sur l'ordre régulier des éléments sphériques de la matière constituant le cristal se trouvent dans les travaux du célèbre astronome I. Kepler (1619) et de Robert Hooke (1665), l'inventeur du microscope. Plus tard (il y a environ 270 ans), en 1690, le savant hollandais Christian Huyghens, en étudiant les propriétés optiques des cristaux de la calcite ($CaCO_3$), émit l'hypothèse suivant laquelle ces propriétés peuvent être expliquées par les règles de l'arrangement interne des corps cristallisés. Il croyait que le cristal était composé de particules matérielles de forme déterminée et propre à chaque corps (fig. 1).

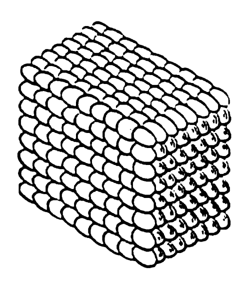


Fig. 1. Structure de la calcite d'après Huyghens

Mais auparavant (1669), N. Sténon découvrit la première loi fondamentale de la cristallographie, celle dite de la constance des angles que font entre elles les faces des cristaux. C'est à peu près à la même époque qu'Erasme Bartholin observa la double réfraction dans les cristaux du spath d'Islande et posa les bases de l'optique cristalline. Quelques années plus tard les propriétés optiques des cristaux furent étudiées en détail par Huyghens.

La théorie corpusculaire de l'arrangement de la matière a été énoncée par le savant russe M. Lomonossov (1711-1765). Les corpuscules, selon lui, avaient une forme sphérique. En groupant mentalement ces corpuscules il expliqua la forme des sections des « figures cristallines » : elle est carrée pour le sel gemme ou chlorure de sodium, hexagonale pour le salpêtre ou nitrate de potassium. Il expliqua de la même façon le parallélisme des faces diamétralement opposées. La théorie de Lomonossov donna une explication correcte de la loi de constance des angles dièdres : lors de la juxtaposition des couches de corpuscules pendant la croissance du cristal, les faces de ce dernier se déplacent parallèlement à elles-mêmes.

Malheureusement, les notes de laboratoire de Lomonossov parvenues jusqu'à nous sont très peu nombreuses. Les plans détaillés de l'étude des cristaux qu'il nous a laissés nous montrent qu'il étudiait aussi bien la forme que les propriétés physiques de ceux-ci. Il déterminait les angles, étudiait la réfraction de la lumière, établissait le poids spécifique, les forces de cohésion, la dureté et les propriétés électriques se manifestant sous forme de luminescence (triboluminescence) et d'attraction de particules légères.

Lomonossov a attaché une grande importance au phénomène de la cristallisation. D'après lui, la cristallisation peut être obtenue par un refroidissement lent ou rapide, par évaporation dans des récipients plats ou, au contraire, étroits, en présence ou en l'absence d'air dans les solutions. Il a même entrevu le problème de la vitesse de la cristallisation dans des « solutions électrisées », qui n'a pas encore reçu, même aujourd'hui, de solution satisfaisante.

En 1774, René-Just Haüy découvrit la deuxième loi fondamentale de la cristallographie: *la loi dite des caractéristiques entières* qui porte son nom. Il fut conduit à cette découverte par l'observation des cristaux de calcite se morcellant suivant des directions bien déterminées, en donnant le long de ce clivage des surfaces planes et brillantes. Haüy admit

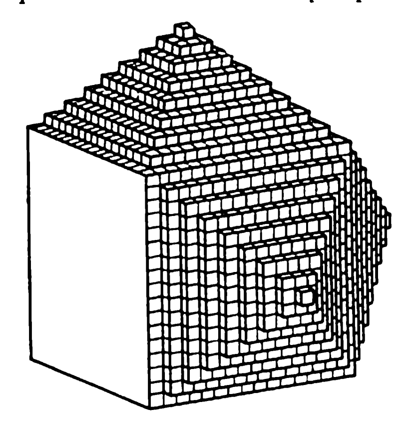


Fig. 2. Formation de la nouvelle face par décroissance du nombre de mailles élémentaires (cubes)

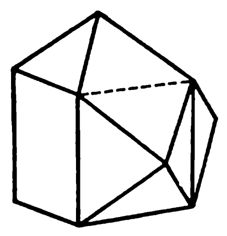


Fig. 3. Les faces nouvelles sont tangentes aux divers gradins de croissance de la fig. 2

que les molécules constituant le cristal ont toujours la forme d'un parallélépipède. En groupant ces molécules dans le cristal (fig. 2 et 3), on peut définir la position de chacune de ses faces dans l'espace à l'aide de trois nombres entiers.

A partir de la première décade du XIXe siècle on commença à mesurer systématiquement les angles dièdres des cristaux naturels, c'est-à-dire des cristaux des minéraux. A cette époque, la cristallographie faisait partie intégrante de la minéralogie dont elle constituait l'une des branches. De nombreux minéralogistes s'occupèrent de faire des mesures principalement sur les cristaux des minéraux naturels (Weiss, Neumann, Naumann et Miller). Miller appliqua à la cristallographie les méthodes de la géométrie analytique et créa un système de notations rationnelles pour désigner les faces au moyen d'indices.

Les mesures des cristaux furent faites d'abord à l'aide du goniomètre d'application, puis à l'aide du goniomètre optique à réflexion. Le premier goniomètre fut conçu par Carangeot en 1782 et le deuxième par Wollaston en 1809.

En Russie, les mesures sur les cristaux furent effectuées par N. Kokcharov, P. Eréméev et M. Eroféev. Les plus précises furent celles de Kokcharov. Ce savant étudia de nombreux minéraux exploités en Russie. Les résultats de ces mesures cristallographiques conservent leur valeur jusqu'à nos jours et sont utilisés souvent dans les manuels de minéralogie modernes.

C'est au début du XIXe siècle que l'on a posé les bases de l'étude de la symétrie des cristaux, découvert la loi dite des zones de plans réticulaires et procédé à la classification des cristaux. En 1830, Huessel a défini pour la première fois tous les types de symétrie cristalline. En 1867, le savant russe A. Gadoline (1828-1892) a distingué sur une base géométrique correcte les 32 types de symétrie cristalline.

Dans la deuxième moitié du XIXe siècle on commença à étudier les cristaux produits artificiellement. La cristallographie se dégagea progressivement de la minéralogie et se rapprocha de la physique et de la chimie en devenant une science indépendante. Le nombre de chercheurs travaillant dans cette branche de la science augmenta rapidement. On découvrit les lois régissant la cristallographie chimique, l'isomorphisme et le polymorphisme et l'on approfondit la connaissance des propriétés optiques des cristaux. A la fin du XIXe siècle apparurent les diverses théories géométriques de la structure des cristaux.

La dernière période de l'histoire de la cristallographie commença en 1912.

Pendant de longues années on n'avait pu donner une justification expérimentale de la théorie réticulaire de la structure des cristaux. A la fin du XIXe siècle certains savants commençaient même à mettre en doute la théorie de la structure moléculaire de la matière, et nombreux furent ceux qui évitaient même d'en parler dans leurs travaux. C'est seulement en 1912 que le physicien M. Laue a pu justifier expérimentalement l'exactitude de la théorie réticulaire.

En 1895, W. Röntgen découvrit une nouvelle espèce de rayonnement. Pendant longtemps les propriétés singulières de ces rayons ne trouvèrent pas d'explication ; c'est pourquoi Röntgen les appela des rayons X. Certains physiciens leur attribuaient une nature électromagnétique dont les vibrations ont une très faible longueur d'onde, tandis que d'autres les assimilaient aux rayonnements particulaires, produits des émanations de très petites particules matérielles. Ces derniers s'appuyaient sur le fait que l'on ne pouvait pas réaliser expérimentalement les phénomènes de réflexion, de réfraction et d'interférence. Même les réseaux de diffraction à mailles très fines réalisables dans la pratique restaient sans action sur les rayons X.

Laue considéra que les réseaux de diffraction réalisés par l'homme sont trop grossièrement faits pour l'hypothétique extrêmement faible longueur d'onde des rayons X. Il décida donc d'utiliser un réseau naturel de diffraction, c'est-à-dire le cristal. Si la théorie réticulaire de la structure des corps cristallisés est exacte, un cristal doit consti-

tuer un réseau de diffraction matériel et tripériodique assez fin pour provoquer des interférences des ondes supposées ultra-courtes des rayons X. L'expérimentateur se trouvait donc en présence de deux problèmes: 1) déterminer la nature des rayons X; 2) justifier expérimentalement la théorie réticulaire de la structure des cristaux. L'expérience a permis de résoudre les deux problèmes et a ouvert de nouvelles voies au développement de la cristallographie, de la physique et de la chimie.

A la suite de cette découverte, de nombreux et célèbres physiciens utilisèrent les rayons X pour étudier la structure des cristaux et élaborèrent de nombreuses nouvelles et originales méthodes de recherche.

Dans la deuxième moitié du XIXe siècle on vit apparaître en Russie deux cristallographes très célèbres: Evgraf Fédorov et Guéorgui Wulff. L'activité de Fédorov fut si remarquable et si étendue qu'elle lui procura une célébrité mondiale. Wulff fut en Russie un pionnier en matière d'analyses radiocristallographiques; il imagina un canevas (réseau de Wulff) permettant la mesure graphique des cristaux (procédé actuellement employé partout).

E. Fédorov (1853-1919) a réalisé des travaux remarquables sur la géométrie et la théorie de la structure des cristaux. C'est lui qui a créé la théorie des « paralléloèdres »; il en a déduit les 230 groupes remplissant l'espace et a établi la loi des « limites cristallographiques ».

En 1889, Fédorov créa le goniomètre à deux cercles. Les goniomètres de ce type ont pris une importance exceptionnelle en cristallographie.

La platine (stolik) de Fédorov servant aux études d'optique cristalline a reçu une application particulièrement large. A l'heure actuelle, tous les laboratoires de pétrographie en sont munis.

Vers la fin de sa vie Fédorov acheva son grand ouvrage *L'empire des cristaux* qui est un inventaire des cristaux. Dans ce traité fondamental Fédorov a montré que la constitution des cristaux peut être déterminée d'après leur forme externe. Il créa une nouvelle méthode d'analyse, l'analyse cristallochimique, dont la science russe est très fière.

G. Wulff (1863-1925) est un physicien cristallographe. Il a fait des recherches extrêmement importantes sur la théorie de croissance des cristaux ainsi que sur les cristaux liquides. Il a également élaboré une méthode très simple et commode pour calculer les constantes d'un cristal et les indices de ses faces. Il utilisa pour les calculs graphiques un réseau en projection stéréographique. Ce réseau, après acquisition d'une pratique suffisante, permet des calculs graphiques atteignant une précision de 15 minutes. Ce canevas de Wulff, très rationnel et commode, est actuellement communément utilisé. Signalons qu'il est aussi d'un emploi courant non seulement en cristallographie, mais aussi dans d'autres domaines de la science tels que l'astronomie, la navigation maritime et même lors de l'exploita-

tion minière (détermination par l'étude des angles de l'orientation et de la pente des affleurements et des veines de gisements miniers).

Peu de temps après la découverte par Laue du procédé de détermination de la structure des cristaux à l'aide des rayons X, Wulff en Russie et les Braggs (père et fils) en Angleterre établirent simultanément, mais indépendamment, les formules fondamentales de la radiocristallographie, que l'on appelle actuellement les formules de Bragg — Wulff.

Wulff a eu comme élève A. Choubnikov qui s'est spécialisé en divers domaines de la cristallographie. On lui doit des études remarquables sur la symétrie, sur la croissance des cristaux, sur l'optique cristalline et sur les phénomènes piézo-électriques. Choubnikov a été également le pionnier de l'application de la cristallographie dans l'industrie et la technique. Il a créé auprès de l'Académie des Sciences de l'Union Soviétique un Institut de recherches scientifiques pour la cristallographie, un ique au monde.

L'auteur du présent ouvrage, qui s'est spécialisé principalement dans la goniométrie, est également un élève de Wulff. Il a créé de nouveaux types de goniomètres à théodolite et a été le premier à organiser en Union Soviétique la fabrication de ces instruments dans les ateliers de l'Institut de prospection minière de Moscou.

A. Liamina et K. Vassiliev, qui s'occupaient de radiocristallographie, furent aussi des élèves de Wulff.

Le plus fameux chimiste cristallographe de l'Union Soviétique est N. Bélov. Il a déterminé les polyèdres correspondant aux diverses caractéristiques entières. La règle des assemblages compacts, qu'il a établie d'une façon très scrupuleuse, a grandement facilité l'étude de la structure des cristaux ioniques et a permis de procéder à des retouches que nécessitent certains travaux sur ce sujet effectués à l'étranger.

Propriétés principales des corps cristallisés

1. Dans les collections minéralogiques nous trouvons souvent de beaux et gros spécimens à faces lisses comme un miroir bien que personne ne les ait polies. Ces faces se sont formées naturellement. Les cristaux de dimensions si petites qu'on ne peut les voir qu'à l'aide d'une loupe ou au microscope ont souvent des faces de même nature.

Les éléments géométriques des cristaux sont les faces planes, les arêtes rectilignes et les sommets. Ces éléments satisfont à la relation suivante :

$$f + s = a + 2$$

où f nombre des faces,
s nombre des sommets,
a nombre des arêtes.

Les faces d'un cristal sont disposées suivant des zones. On appelle *zone* l'ensemble des faces se coupant suivant des arêtes parallèles. L'*axe de la zone* est la direction parallèle aux arêtes.

Quelle est la disposition des faces? Leur arrangement est-il le résultat du hasard, ou bien il obéit à une certaine loi? Cette loi existe en effet :

a) l'angle formé par deux faces déterminées est constant dans tous les cristaux d'une même espèce chimique ;

b) si l'on rapporte les diverses faces à un système de coordonnées à trois dimensions, la position d'une face quelconque peut toujours être exprimée par trois nombres entiers simples.

2. L'étude des propriétés physiques des cristaux montre que, en général, ces propriétés varient avec la direction considérée. Autrement dit, les cristaux sont a n i s o t r o p e s. Par exemple, la

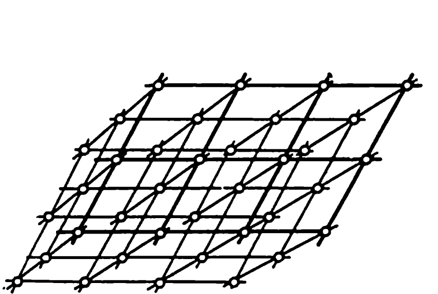


Fig. 4. Réseau cristallin à trois dimensions

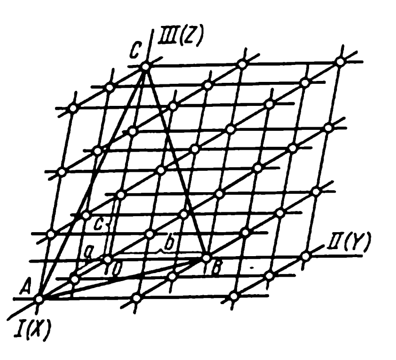


Fig. 5. La face *ABC* délimite sur les trois axes de coordonnées un nombre entier de segments pris comme unités de mesure

dureté, la conductibilité thermique, le coefficient d'élasticité, etc. varient dans un cristal suivant la direction dans laquelle sont effectuées les mesures.

3. Les propriétés d'un cristal peuvent avoir une même valeur dans plusieurs directions, et l'on décèle suivant ces directions une symétrie de diverses natures et souvent fort complexe.

4. La plupart des cristaux se comportent d'une façon inattendue par rapport à la lumière : tout rayon de lumière simple est décomposé en deux rayons à polarisation plane, qui ont des indices de réfraction différents. Autrement dit, ces rayons se propagent à des vitesses différentes dans le milieu cristallin.

On peut expliquer facilement les particularités observées dans les cristaux, si l'on admet que tout corps cristallisé a une s t r u c t u r e o r d o n n é e, r é t i c u l a i r e, qui est indépendante de la nature et de la forme des particules matérielles élémentaires constituant le cristal. C'est pour cette raison que pour représenter schématiquement une structure cristalline on emploie un réseau à trois dimensions (fig. 4).

Ce réseau peut être représenté par une infinité de parallélépipèdes identiques disposés parallèlement les uns aux autres et remplissant entièrement l'espace sans laisser de vide. Les sommets de ces parallélépipèdes ainsi que les points quelconques occupant une même position à l'intérieur de chacun de ces parallélépipèdes constituent également un réseau tridimensionnel. Ces points sont appelés les n œ u d s du réseau ; les droites passant par ces points sont appelées r a n g é e s et les plans contenant trois nœuds qui ne sont pas dans une même rangée sont des r é s e a u x p l a n s ou p l a n s r é t i c u l a i r e s. Tous les parallélépipèdes qui ont pour sommets les nœuds sont appelés m a i l l e s du réseau. Ce canevas facilite l'explication sinon de la totalité, du moins d'une grande partie des propriétés des cristaux.

Il est naturel pour un cristal d'avoir des faces planes et des arêtes rectilignes, si sa structure est ordonnée suivant un canevas réticulaire, c'est-à-dire un réseau tridimensionnel. Chaque arête est nécessairement une rangée. Il existe une infinité de rangées qui diffèrent par leur direction. Chaque arête est déterminée par deux points qui sont des nœuds du réseau. Les faces sont des réseaux plans et la position de chacune d'elles est déterminée par trois points, qui sont des nœuds n'appartenant pas tous à la même rangée.

Si nous admettons que, dans des conditions données de température et de pression, tous les cristaux d'une même substance ont des réseaux identiques, nous devons conclure que les angles formés par les faces correspondantes de ces cristaux sont égaux. Si nous disposons parallèlement l'un à l'autre deux réseaux identiques, il est facile de voir que l'angle formé par deux réseaux plans correspondants est toujours le même, indépendamment de la dimension du cristal.

On peut toujours exprimer la position d'un plan réticulaire quelconque, et par suite également d'une face quelconque d'un cristal dans l'espace, à l'aide de trois nombres entiers à condition de prendre comme axes de coordonnées trois rangées du réseau et comme unités de longueur les segments séparant deux nœuds consécutifs sur chacune des rangées adoptées comme axes. La fig. 5 montre que, si les axes de coordonnées sont *I*, *II* et *III*, ou *OX*, *OY* et *OZ*, on peut exprimer la position de la face *ABC* par les nombres (entiers) représentant les segments a, b et c, c'est-à-dire par $2a : b : 3c$, ou plus simplement, par $2 : 1 : 3$.

Le canevas réticulaire permet de comprendre l'anisotropie des cristaux, car les directions parallèles du réseau sont identiques tandis que les directions non parallèles sont discontinues.

Il est également facile d'expliquer les diversités de symétrie superficielle et des propriétés physiques des cristaux, si l'on adopte comme mailles élémentaires ou unités structurales des parallélépipèdes à angles différents et à arêtes identiques ou différentes.

Corps cristallisés et corps amorphes

En première approximation, on peut donc donner la définition suivante d'un cristal: u n c r i s t a l e s t u n c o r p s s o l i d e q u i a u n e s t r u c t u r e r é t i c u l a i r e. L'absence de structure réticulaire caractérise un corps a m o r p h e. Les propriétés des corps amorphes diffèrent profondément de celles des corps cristallisés. On croyait tout d'abord cette distinction si nette qu'il semblait facile de classer les corps dans tel ou tel groupe. Mais

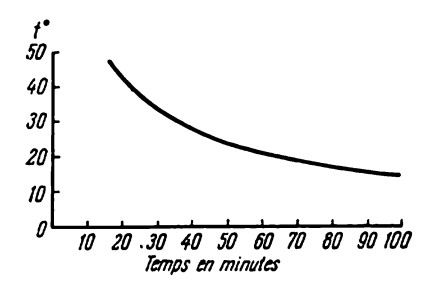


Fig. 6. Courbe de refroidissement d'un corps amorphe

Fig. 7. Courbe de refroidissement d'un corps cristallisé

à mesure que les méthodes de recherches se perfectionnaient, on constata que de nombreux corps considérés comme amorphes sont en réalité complètement ou partiellement cristallisés. Il n'existe plus de frontière nette entre les deux groupes.

L'épithète « amorphe » vient du grec et signifie « sans forme ». Quand on l'applique à un corps solide, il faut comprendre que ce corps n'a pas de forme géométrique naturelle ni de structure interne ordonnée. Ses éléments sont arrangés sans ordre, comme dans un liquide. C'est pourquoi on assimile parfois les substances amorphes à des « liquides refroidis ». Ces corps sont caractérisés principalement par :

a) l'absence d'une température de fusion nettement déterminée ;

b) l'isotropie ou indépendance de la direction des variations des propriétés du corps.

La forme de la courbe de refroidissement des corps amorphes et des corps cristallisés présente des différences très caractéristiques. Si, après la fusion d'un corps, on étudie son refroidissement en enregistrant les températures suivant le temps écoulé, on peut construire les graphiques des fig. 6 et 7. Dans ces graphiques, on a porté en ordonnées les températures en degrés centigrades et en abscisses le temps en minutes. Le graphique d'un corps amorphe est une courbe qui décroît d'une façon continue (fig. 6), tandis que la courbe de refroidissement d'un corps cristallisé (fig. 7) présente des ruptures de pente (*a* et *b*) qui marquent le début et la fin de la cristallisation.

On voit sur la fig. 7 que le refroidissement d'un corps cristallisé fondu a été d'abord continu jusqu'à 20 °C (point *a*) et a demandé environ 40 mn. La cristallisation a débuté à cette température et à cet instant. Pendant 30 mn environ, la courbe reste parallèle aux abscisses, la température ne descend pas et se maintient à 20 °C. A la minute 73 (point *b*), la cristallisation s'achève et un nouveau refroidissement continu s'ébauche. Malgré le rayonnement de la chaleur dans l'espace extérieur, la température du corps est restée constante pendant toute la durée de la cristallisation. Quelle en est la source? Lors de la

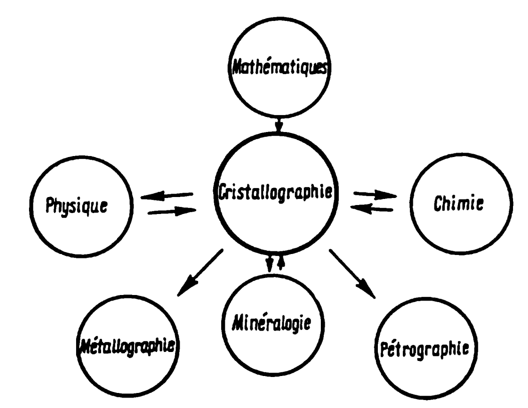


Fig. 8. Schéma montrant les rapports de la cristallographie avec les autres sciences

cristallisation il y a production d'une certaine quantité d'énergie, qui compense la perte de chaleur par rayonnement. C'est pourquoi la température est restée constante.

Les notions décrites plus haut ont été formulées dans la deuxième moitié du dernier siècle. On considérait avant les cristaux comme des simples excroissances naturelles ou artificielles, possédant des faces naturelles de formes belles et complexes. Il a été donc possible de ranger la cristallographie dans le domaine de la minéralogie, vu le grand nombre de cristaux qu'on rencontrait parmi les minéraux.

Ce lien avec la minéralogie, contracté dès l'origine, laissa sur la cristallographie une certaine empreinte qui se conserva très longtemps. Les minéralogistes étudiaient la cristallographie selon les besoins de leur science. Plus tard, lorsqu'on a établi l'existence de relations entre les propriétés physiques des corps solides et leur structure réticulaire ainsi que les liens de cette structure avec la composition chimique des corps, la cristallographie entra dans le champ des intérêts des physiciens, des chimistes et des métallurgistes.

La fig. 8 nous donne une représentation schématique des rapports réciproques de la cristallographie avec les sciences connexes. Les flèches indiquent le sens des dépendances et des services réciproques.

Par exemple, la cristallographie se sert largement des mathématiques, tandis que les mathématiques font relativement peu d'emprunt à la cristallographie. Des dépendances inverses s'observent entre, d'une part, la cristallographie et la métallographie (étude de la structure des métaux) et la pétrographie (étude des roches naturelles), d'autre part. Des rapports réciproques très serrés existent entre la cristallographie d'un côté, la physique, la chimie et la minéralogie, de l'autre.

La cristallographie utilise largement les mathématiques depuis fort longtemps. Néanmoins, on s'est rendu compte que certaines de ses branches, particulièrement importantes pour la cristallographie, n'ont pas encore été suffisamment étudiées par suite du peu d'intérêt qu'elles présentent pour les mathématiciens. Ce sont, par exemple, les études des formes superficielles des polyèdres, de la géométrie des symétries, des figures planes ou spatiales remplissant l'espace. C'est pourquoi les cristallographes furent obligés de se spécialiser dans ces études mathématiques. Certains d'entre eux ont même obtenu des résultats remarquables; c'est le cas du professeur Fédorov qui est l'un des plus grands cristallographes du monde entier.

Chapitre II

*

FORMATION ET CROISSANCE DES CRISTAUX

Les cristaux se forment pendant les changements de phase, c'est-à-dire lorsqu'un corps passe d'un état dans un autre.

Les conditions générales de formation des cristaux sont :

1) le passage de la phase liquide à la phase solide : cristallisation en bain de fusion ou en solution ;

2) le passage de la phase gazeuse à la phase solide : cristallisation par sublimation ;

3) le passage en milieu solide d'une forme cristalline à une autre ; on appelle ce phénomène « recristallisation naturelle » ou transformation polymorphique, pour le distinguer de la transformation provoquée dont l'opération consiste à procéder à une seconde cristallisation en décantant chaque fois la solution et en dissolvant les cristaux dans une quantité nouvelle du dissolvant.

Ces trois conditions de formation de cristaux se présentent dans la nature avec une inégale fréquence : la première se réalise plus souvent que la deuxième et la troisième.

1. La cristallisation en bain de fusion ou en solution s'effectue dans la nature et dans l'industrie souvent à des échelles énormes : formation des roches cristallines massives lors de la solidification du magma, précipitation d'épaisses couches de sels dans les lacs et les golfes périodiquement asséchés, solidification de métaux en fusion, préparations diverses des usines chimiques, etc.

On distingue trois stades principaux de cristallisation lors de la formation des roches cristallines de profondeur : stade initial, stade principal et stade complémentaire.

Au cours du stade initial la température de la masse en fusion est encore relativement élevée ; il y a formation de cristaux isolés d'espèces minérales à la température de fusion la plus élevée. Les cristaux ont la possibilité de se développer librement et prennent la forme qui leur est propre. Ces cristaux à développement libre sont appelés des cristaux idiomorphes.

Au fur et à mesure que le bain se refroidit, le nombre d'éléments du magma qui cristallisent augmente graduellement, et la précipitation des cristaux s'intensifie. On passe ensuite au deuxième stade de la cristallisation, qui est le s t a d e p r i n c i p a l. Certains cristaux ne peuvent pas se développer librement, parce que leur croissance est gênée par d'autres cristaux, appartenant à la même ou à d'autres espèces minérales. Il y a en quelque sorte lutte pour la conquête des ions et de l'espace libres. La forme individuelle des cristaux est souvent déterminée par celle des cristaux voisins ou des cristaux déjà précipités et gênant la croissance de ceux qui se forment par la suite.

Dans le dernier stade, ou s t a d e c o m p l é m e n t a i r e, le passage de la phase liquide à la phase solide est en quelque sorte forcé par suite d'un très grand abaissement de la température. Les ions libres prennent les places restées vacantes. Dans ce cas, on aboutit parfois à la formation des verres qui sont des corps amorphes et non cristallisés.

Quand le magma se solidifie à la surface ou dans son voisinage, le processus est plus rapide et sa marche est sensiblement accélérée. Dans ce cas au dernier stade il se forme une plus grande quantité de matière cristallisée. C'est ainsi que se forment les verres de volcan.

2. Dans la sublimation, les cristaux sont obtenus directement à partir de la vapeur, sans passer par la phase liquide. Ces cristaux sont habituellement de petites tailles et ont parfois une forme «squelettique» (fig. 17).

Dans la nature la sublimation s'observe dans les f u m e r o l e s dites s è c h e s. Dans ces fissures les gaz ascendants en se refroidissant déposent directement sur les parois des cristaux de divers minéraux. On peut souvent observer ce phénomène en hiver lors de la formation du givre et des arabesques sur les vitres des fenêtres. Les auréoles en couleurs que l'on aperçoit durant les nuits froides autour du Soleil, de la Lune et des étoiles brillantes sont le résultat de la réfraction des rayons lumineux à travers de très petits cristaux de glace formés dans l'atmosphère à partir de la vapeur d'eau.

On utilise le phénomène de la sublimation dans l'industrie chimique lors de la séparation et de la purification de nombreux produits (tels l'iode, la naphtaline, le camphre). Dans les laboratoires, la sublimation se manifeste dans des dépôts blanchâtres recouvrant les parois des cuves à réaction. Les produits de sublimation diversement colorés que l'on observe sur le charbon et les éprouvettes servent lors des analyses chimiques à identifier certains éléments (arsenic, antimoine, zinc, mercure, etc.).

3. Les conditions de formation des cristaux les moins connues sont celles de la recristallisation naturelle en milieu solide qui consiste dans le développement, à partir de différentes agrégations de petits cristaux, de gros cristaux sous l'influence de forces de

déformation, de contraints périodiques et des changements de température. Ainsi, sous l'effet de la pression la craie (formée de cristaux microscopiques de carbonate de calcium) devient un marbre qui est nettement cristallisé. Des tensions mécaniques continuelles et des chocs dirigés subis par l'acier à grains fins de certaines pièces de machines le transforment en un métal à gros grains. On peut utiliser la recristallisation naturelle pour obtenir des monocristaux métalliques de grandes tailles.

Comment peut-on se représenter le stade initial de la cristallisation? Nous savons que les molécules sont constamment en mouvement dans les fluides. Ce mouvement est beaucoup plus rapide dans les gaz que dans les liquides. Si l'on admet l'existence de forces de liaison et de répulsion entre les molécules, on peut assimiler

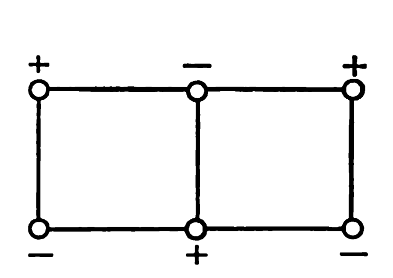


Fig. 9. Arrangement des molécules dans les germes élémentaires

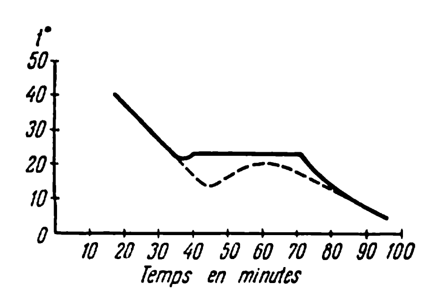


Fig. 10. Courbe de refroidissement d'une substance qui cristallise en sous-refroidissement

schématiquement une molécule à un dipôle dans lequel les charges positive et négative sont concentrées en des points déterminés (fig. 9).

La vitesse des molécules diminue avec la température. Lors du passage à la phase solide, les particules élémentaires peuvent occuper soit une position désordonnée, soit être mutuellement orientées. Dans le premier cas, nous sommes en présence d'une phase solide amorphe que l'on peut considérer comme un liquide sous-refroidi. Dans le deuxième cas, les centres positif et négatif des molécules en prenant des positions stables peuvent donner lieu à l'apparition d'un germe primaire du réseau cristallin (fig. 9).

Nous appelons germe un cristal de taille microscopique qui se trouve en parfait équilibre avec la solution sursaturée.

Nous considérons une solution sursaturée (c'est-à-dire instable), où la précipitation des cristaux a commencé, comme un produit de particules animées de mouvements désordonnés (ions et molécules) et de germes cristallins de grosseur inférieure à 1 μ. Ces germes peuvent être de petits cristaux de formes et tailles diverses, à une, deux ou trois dimensions. Certains germes se développent tandis que d'autres se dissolvent, mais c'est le phénomène de croissance qui

prédomine. La croissance des germes se fait par accrochement de molécules isolées sur la cristallite initiale, ou par agglomération de germes, principalement à deux dimensions, ou de plaquettes à trois dimensions formées avec des germes à deux dimensions. Pendant leur croissance, les cristaux tendent vers une certaine forme d'équilibre. Le chemin suivi vers cette forme d'équilibre n'est pas toujours le plus court. Aussi les formes des cristaux au cours de la croissance sont souvent très différentes des formes d'équilibre. Si la totalité de l'excédent de la matière dissoute dans la solution sursaturée est précipitée avant que les cristaux parviennent à leur forme d'équilibre, les modifications ultérieures de la forme seront extrêmement lentes. C'est pourquoi, quelle que soit la forme des cristaux précipités, ces derniers sont presque toujours en équilibre avec la solution saturée. Dans une solution faiblement sursaturée (domaine de métastabilité), il n'y a pas formation de grains microscopiques, et la croissance des cristaux n'est possible qu'avec l'introduction de germes.

Tous les liquides sont plus ou moins aptes à soutenir un sous-refroidissement. On peut refroidir le salol (salicylate de phényle) en fusion ainsi que la glycérine, très au-dessous de leur température de cristallisation, sans provoquer leur solidification.

Sous l'effet d'un sous-refroidissement, la courbe de la fig. 7 prend une nouvelle forme (fig. 10). La courbe de la fig. 10 a été obtenue avec une espèce qui cristallise habituellement à 23 °C. Le sous-refroidissement a été de 9 °C (23° — 9° = 14 °C). La cristallisation commence donc à +14 °C, mais la chaleur qu'elle dégage fait remonter la température à +23 °C. Si le sous-refroidissement est très poussé (en pointillé sur le graphique), l'élévation de la température peut ne pas atteindre le niveau de cristallisation.

Si on abaisse assez rapidement la température des liquides à l'état visqueux (dans lesquels les molécules se meuvent à des vitesses très inférieures à celles qu'elles ont dans les liquides fluides), il se produit souvent une solidification sans cristallisation ; autrement dit, on obtient une structure amorphe.

Dans une très grande majorité des cas, la germination et la croissance des cristaux sont conditionnées par un refroidissement du bain de fusion qui rend la solution sursaturée. La germination peut être provoquée (si on introduit ce qu'on peut appeler un « agent peptisant »), ou, au contraire, être spontanée. Les meilleurs agents peptisants sont les grains microscopiques de l'espèce même qui cristallise. Mais la présence d'impuretés solides ayant une structure voisine de l'espèce cristallisée est souvent une condition suffisante de la cristallisation. Les solutions sursaturées dans lesquelles on a soigneusement éliminé tous les germes au cours de leur préparation peuvent se conserver indéfiniment dans des récipients clos et étanches sans cristalliser. Mais la sursaturation a cependant des limites au-delà desquelles il y a cristallisation spontanée.

Ceci peut être expliqué de la façon suivante. Au-dessus de la courbe de solubilité AA_1 (fig. 11) s'inscrit une autre courbe BB_1, appelée courbe de sursaturation. Le domaine situé à droite de la courbe AA_1 correspond aux solutions non saturées. Le domaine situé à gauche de BB_1 correspond aux solutions instables, c'est-à-dire aux solutions dans lesquelles la cristallisation est spontanée. Entre ces deux courbes se trouve un domaine de métastabilité, où est réalisée la relation entre la concentration et la température pour des cristallisations ménagées.

Les modifications enregistrées par un cristal dans le temps ont principalement un caractère superficiel. La croissance d'un cristal se fait par fixation de germes sur sa surface. Il en résulte que chaque élément à l'intérieur du cristal occupait antérieurement une position sur la périphérie. La forme du cristal traduit donc son état présent, tandis que sa structure interne (macrostructure et microstructure) est le fait du passé.

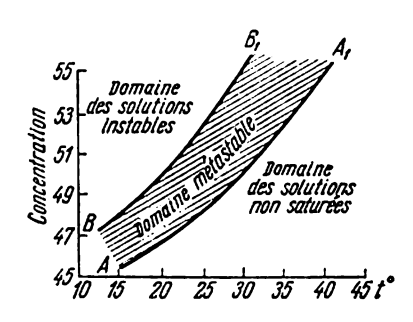


Fig. 11. Les trois domaines de solubilité

Le cristal naturel étudié par la minéralogie n'est pas homogène et se compose de parties étroitement liées entre elles.

On peut établir les lois les plus importantes de la croissance des cristaux en étudiant les coupes des cristaux artificiels ou naturels. Si un facteur quelconque agissant sur l'homogénéité ou la composition chimique du cristal vient à varier au cours de la croissance, le cristal prend alors une structure zonée ou stratifiée (fig. 12). On rencontre très souvent de telles structures dans les minéraux, par exemple dans le quartz gris, où les couches à teintes foncées et claires sont alternées, ou encore dans les cristaux du fluorine CaF_2, dont les couches incolores sont fréquemment suivies de couches d'un violet vif ou d'une couleur verte.

Dans les cristaux à structure zonée les *faces se développent parallèlement à elles-mêmes pendant la croissance.* Les mesures de l'épaisseur des couches dans les cristaux à structure zonée ont montré que les faces croissent avec des vitesses différentes (la vitesse est ici représentée par l'avancement normal de la face dans l'unite de temps). La croissance des faces ne se fait pas par fixation de couches planes. Les nouveaux matériaux se fixent en spirale (fig. 12, *a* et *b*). On peut observer des traces de cette croissance spiralée sur les faces d'un cristal extrait d'une solution (fig. 12, *c*).

Connaissant la forme et les dimensions d'un cristal à un instant donné, ainsi que la vitesse de croissance de ses faces, nous pouvons prévoir la forme de ce cristal à un instant futur quelconque (les

vitesses étant supposées constantes). Il suffit de tracer les normales aux faces, de porter sur ces normales des longueurs proportionnelles aux vitesses de croissance, puis de mener par les points obtenus des plans parallèles aux diverses faces jusqu'à leurs intersections. Les dimensions relatives des faces varient au cours de cette croissance: les unes augmentent et d'autres diminuent. En règle

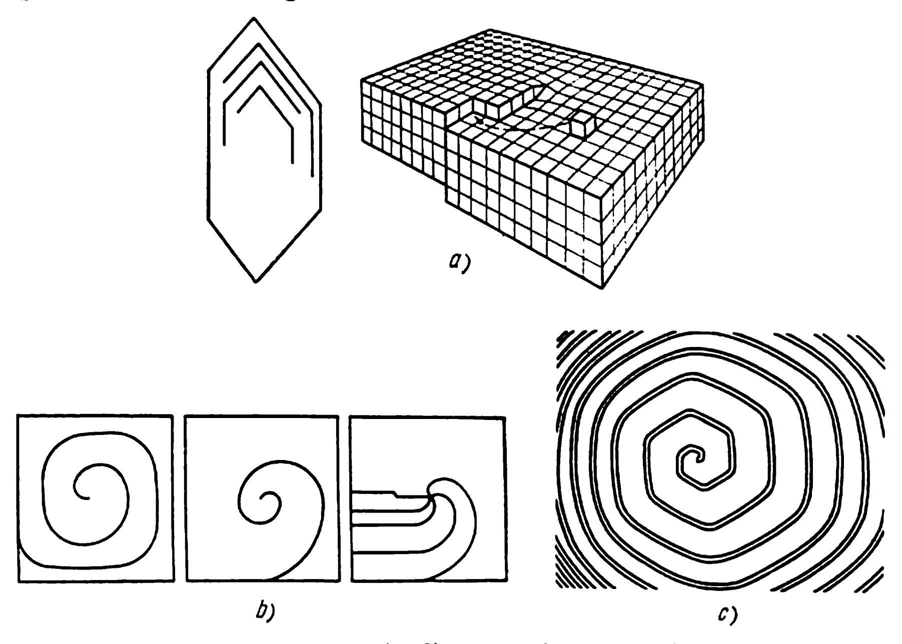
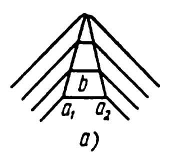
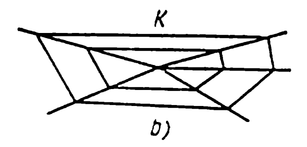


Fig. 12. Structure zonée d'un cristal (vue schématique)

Fig. 13. Croissance des faces d'un cristal: *a*) la face *b* disparaît; *b*) la face *k* ne disparaît pas





générale, les faces qui augmentent sont celles qui croissent lentement, tandis que les faces qui croissent rapidement diminuent et même peuvent disparaître tout à fait. Ceci n'est exact que dans des conditions géométriques déterminées. La fig. 13 donne deux exemples de croissance des cristaux. Dans le premier cas (fig. 13, *a*), les faces a_1 et a_2 croissent lentement, tandis que la face *b* croît rapidement; il est évident que cette dernière va diminuer progressivement et finira par disparaître. Dans le deuxième cas (fig. 13, *b*) la face *k* ne disparaîtra pas quelle que soit sa vitesse de croissance.

Si un cristal suit un développement parfait, ses sommets engendrent des droites, ses arêtes — des plans et ses faces — des pyra-

mides de croissance. Tous ces éléments convergent vers un même point qui est le centre initial de la cristallisation (fig. 14). Mais dans la nature, on n'observe qu'exceptionnellement cette disposition régulière des pyramides de croissance. Habituellement, par suite d'accidents dans la croissance, ces trajectoires s'incurvent ou se tordent. Les cristaux ne sont jamais parfaitement homogènes. Il est difficile de concevoir que les couches puissent, en se fixant, rester uniformément planes au cours de la croissance d'une face. Il est plus probable qu'il se produit un accolement d'amas moléculaires de tailles légèrement différentes.

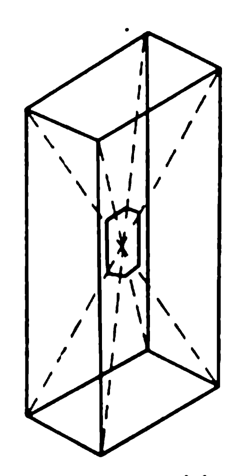


Fig. 14. Vue schématique des pyramides de croissance

Considérons une face parfaite quelconque. Lorsque les amas moléculaires formant une première couche se fixent parallèlement sur cette face, ils laissent certainement des vides. Les couches suivantes subissent l'effet du défaut de parallélisme dû à l'épaisseur inégale des amas fixés précédemment. Le cristal sera plus parfait si le rôle de ces facteurs diminue. Dans une solution fortement sursaturée, les cristaux croissent presque exclusivement aux dépens des germes spontanés qui viennent s'accoler au cristal. Les amas moléculaires ont évidemment une grosse taille et les vides qu'ils laissent sont comblés par des inclusions de la solution mère et des impuretés. Le cristal est alors trouble et a une faible résistance mécanique. Les solutions faiblement sursaturées offrent des conditions plus favorables à la production des cristaux presque parfaits; mais là aussi le degré d'homogénéité varie en sens inverse de la vitesse de croissance.

Les facteurs suivants commandent en général la forme des cristaux en cours de leur croissance.

1. **Gradients de concentration.** Les parties sursaturées de la solution qui sont en contact avec le cristal cèdent à celui-ci l'excédent de matériaux dissous. Il en résulte que la concentration diminue dans le voisinage du cristal. La solution de ces parties acquiert une densité plus faible et s'élève. Elle est remplacée par une solution plus lourde avec laquelle le même phénomène se reproduit. Il se crée donc au-dessus du cristal qui croît un milieu où la concentration est plus faible. Les mouvements qui s'organisent sont appelés « flux ou gradients de concentration ». Ils sont d'autant plus intenses que le cristal est plus grand (fig. 15).

Si le cristal repose au fond d'un récipient, ce sont ses faces latérales qui se trouvent dans les conditions les plus avantageuses au point de vue de l'alimentation. Les parties inférieures de ces faces

sont en contact avec une solution plus fortement sursaturée par rapport aux parties supérieures. Ce qui conduit parfois à l'apparition de gradins et de stries sur les parties inférieures de ces faces. Les faces qui font un angle obtus avec le fond de la cuve se développent plus rapidement que celles qui font avec lui un angle aigu. La face supérieure, qui croît le plus lentement, est souvent très bien développée (lisse et parfaitement plane), à condition que des courants tourbillonnaires ne se forment pas. La face inférieure ne croît pas du tout ou se développe uniquement sur les bords par diffusion avec apparition de trémie concave (fig. 15).

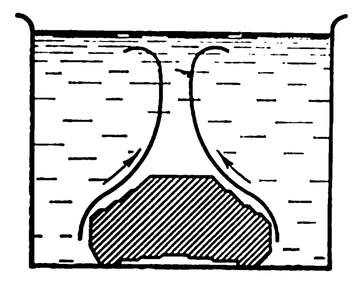


Fig. 15. Courants de concentration

Fig. 16. Influence des changements alternatifs de température sur la forme du cristal croissant dans une solution

Si le cristal est suspendu à un fil, c'est sur la face inférieure que les conditions d'alimentation sont les meilleures ; elle se développe le plus rapidement et le cristal croît vers le bas.

On voit donc que les courants de concentration ont une influence extrêmement forte sur la forme du cristal pendant sa croissance : si le cristal repose sur le fond de la cuve, il tend à prendre une forme aplatie sous l'influence de ces courants et le cristal s'allonge au contraire s'il est suspendu.

Pour éliminer le facteur gradient de concentration, on fait tourner le cristal autour de son axe horizontal ou bien on imprime un mouvement à la cuve.

2. **Variations de température.** Ce facteur a une grande influence sur la solubilité de la plupart des substances ainsi que sur la forme du cristal en croissance.

Considérons un cristal posé sur le fond d'une cuve plate contenant une solution saturée (fig. 16). Si la température augmente, la solution devient non saturée, et le cristal se dissout. La solution ainsi formée, plus fortement concentrée, se dirige vers le bas préservant de la dissolution les parties inférieures du cristal et favorisant au

contraire la dissolution de ses parties supérieures. Une stratification apparaît dans la solution. Lorsque la température s'abaisse, le cristal croît davantage par le bas, où la solution est plus fortement concentrée, tandis que les gradients de concentration déclenchent un brassage de la solution. Ce cycle se répète à chaque changement de température. Le cristal s'aplatit de plus en plus et finit par prendre la forme d'une lamelle à structure zonée remplissant tout le fond de la cuve. Dans des conditions identiques le cristal suspendu à un fil tombe presque aussitôt au fond de la cuve à cause de la dissolution de sa partie supérieure qui est fixée au fil. Si on suspend deux cristaux l'un au-dessus de l'autre, le cristal du bas se développe aux dépens du cristal du haut.

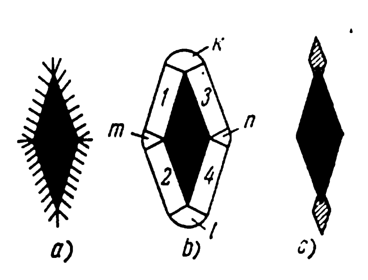
Il faut remarquer que les variations de température aboutissent souvent à la formation sur un cristal de faces qui dans des conditions normales de croissance ne se seraient pas développées.

3. **Degré de sursaturation de la solution.** Ce facteur conditionne l'homogénéité des cristaux. Les cristaux qui se développent dans des solutions fortement sursaturées sont d'habitude moins homogènes que ceux qui apparaissent dans des solutions faiblement sursaturées. En outre, le degré de sursaturation de la solution a une grande influence sur la forme et le nombre des faces du cristal.

4. **Impuretés introduites dans la solution.** Ces impuretés ont souvent une très grande influence sur la forme du cristal. L'introduction de l'urée dans une solution de chlorure de sodium en est un exemple classique. Le chlorure de sodium cristallise en cubes lorsque cette impureté fait défaut et en octaèdres lorsqu'elle est présente.

5. **Solution dense.** Si la solution est suffisamment dense, il ne s'y forme pas de gradients de concentration et le cristal croît par diffusion du milieu sursaturé. Ce développement a une répercussion caractéristique sur la forme du cristal en croissance.

Pour comprendre ce qui se passe dans ce cas, imaginons que le cristal possède une seule face d'étendue infiniment grande. Le flux nourricier doit être normal à cette face. Nous appelerons l i g n e s d e d i f f u s i o n les lignes parallèles à cette direction. La densité de ces lignes est constante sur toute l'étendue de la face. Dans la réalité, ces lignes sont incurvées dans le voisinage des sommets et des arêtes (fig. 17, *a*), car l'apport nourricier aux faces se fait des régions *1*, *2*, *3* et 4 (fig. 17, *b*), tandis que les arêtes et les sommets reçoivent aussi une alimentation des régions supplémentaires *k*, *l*, *m* et *n*. Il en résulte que dans les régions *k*, *l*, *m* et *n* la croissance est stimulée, ce qui amène des épaississements correspondants (fig. 17, *c*). Ces excroissances dérèglent davantage le processus nourricier des diverses régions du cristal, si bien que celui-ci croît principalement par les sommets et on aboutit



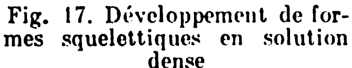


Fig. 17. Développement de formes squelettiques en solution dense

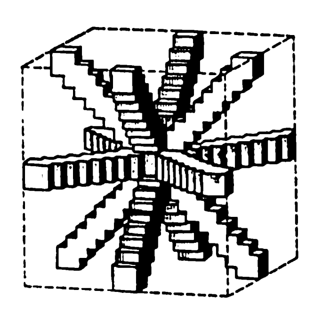


Fig. 18. Forme squelettique du cristal de cuivre métallique

à ce qu'on appelle des «formes squelettiques» (fig. 18). Ces formes peuvent également apparaître dans un liquide très dilué où pour une raison quelconque il n'y a pas de mouvement de brassage. Les formes squelettiques apparaissent également lors de la cristallisation par sublimation.

Forme d'équilibre des cristaux

La formation (sous température et pression constantes) de la surface de séparation de deux phases de matières invariables nécessite un apport d'énergie. Le travail dépensé à la formation de l'unité de surface de séparation de deux phases est appelé tension superficielle et on la représente par σ.

Les diverses faces d'un même cristal ayant des vitesses de croissance différentes, leurs tensions superficielles sont aussi différentes.

La forme d'équilibre d'un cristal est par définition celle qui pour un volume donné correspond au minimum de l'énergie superficielle produite. Cette forme doit satisfaire aux deux conditions suivantes:

$$E = \sigma_1 s_1 + \sigma_2 s_2 + \ldots = \min, \quad V = \text{const},$$

où s_1 et s_2 sont les aires des faces dont les tensions superficielles sont respectivement σ_1, σ_2, etc;

E énergie superficielle totale du polyèdre;

V volume du polyèdre.

En 1878 Gibbs émit l'hypothèse suivant laquelle un cristal en croissance tend à prendre la forme d'équilibre. Pour qu'un cristal puisse prendre la forme la plus stable, c'est-à-dire celle que nous appelons forme d'équilibre, il faut détruire cet équilibre à plusieurs reprises en lui fournissant des petites quantités d'énergie sous forme de chaleur. On permet ainsi au cristal lors du refroidissement subséquent d'abandonner la quantité d'énergie qu'il peut dégager dans

les conditions posées. L'expérience montre qu'une sphère construite avec des cristaux d'alun et placée dans une solution saturée puis soumise à des variations de température (c'est-à-dire à des processus répétés de croissance et de dissolution) se transforme après quelques mois en un octaèdre de même poids. L'octaèdre est donc la forme d'équilibre du cristal d'alun dans une solution aqueuse saturée.

De ce qui précède il suit que les formes des cristaux naturels ou artificiels que l'on rencontre d'habitude ne sont pas, en général, des formes d'équilibre.

On peut imaginer trois formes cristallines: les formes à une dimension, les formes à deux dimensions et les formes à trois dimensions. Dans le premier cas (molécules, atomes, ions, groupes d'atomes) les grains cristallins forment des enchaînements; dans le deuxième cas — des couches de polygones et dans le troisième cas — des polyèdres.

Énergie de cristallisation

Nous avons vu qu'au cours de la cristallisation il a y dégagement d'énergie, habituellement sous forme de chaleur. Si on désigne respectivement par a_1, a_2 et a_3 l'énergie dégagée par la formation de l'unité de poids dans chacun des trois cas de forme cristalline envisagés, on a $a_1 < a_2 < a_3$. Cela tient à ce que le nombre des liaisons inutilisées sur la surface du cristal est relativement plus élevé dans le cas de formations dimensionnelles et bidimensionnelles que dans le cas de formes tridimensionnelles.

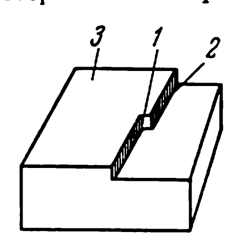


Fig. 19. Les trois points de fixation possibles du grain au cours de la croissance du cristal

Ceci ne concerne que les cristaux de grosses tailles. Dans le cas de très petits cristaux, la quantité de chaleur dégagée dépend en grande partie de la disposition de chaque grain. Par exemple, si un grain se fixe sur le cristal par une de ses faces, la quantité de chaleur dégagée sera plus faible que dans le cas où ce grain aura 2 ou 3 faces en commun avec le cristal. Mais il n'y a pas de rapport proportionnel entre la quantité de chaleur dégagée et le nombre des faces en contact car l'endroit de fixation du grain sur le cristal (au milieu de la face, près de l'arête ou du sommet du polyèdre) a aussi son importance. Il est théoriquement possible que pendant la formation de cristaux tridimensionnels très petits (comprenant seulement quelques molécules) il se dégage moins d'énergie que lors de la croissance d'un gros cristal à deux dimensions.

Si la croissance du cristal est lente et non troublée, les grains se fixent sur le cristal avec un dégagement maximum d'énergie.

Si un cristal se trouve au stade de croissance de la figure 19, le dégagement du maximum d'énergie correspond à la fixation du grain

dans l'angle trièdre *1* ; si le grain se fixe dans l'angle dièdre *2*, il se dégage une quantité d'énergie moindre ; le dégagement du minimum d'énergie correspond à la fixation sur la face *3*. Cela explique pourquoi il ne se forme pas sur une face de seconde couche avant l'achèvement de la première. Mais il ne faut pas en conclure que la deuxième couche ne peut pas apparaître avant l'achèvement de la première. Cette deuxième couche peut évidemment commencer à se former, mais il n'y a pas de conditions favorables à son développement. Il en résulte qu'il est souvent plus aisé dans le cas d'un cristal bidimensionnel de poursuivre une croissance en lamelle que de se transformer en un cristal tridimensionnel par formation d'une deuxième couche.

Les conditions de la dissolution des cristaux

Un cristal plongé dans un solvant pur ou une solution diluée commence à se dissoudre. Les sommets et les arêtes se dissolvent plus rapidement que les faces, et le cristal prend une forme arrondie. On peut expliquer ce phénomène par une moindre liaison des éléments composant les franges dissoutes par rapport aux parties centrales des faces ; ces éléments se séparent plus facilement du cristal et permettent ainsi au dissolvant d'accéder aux couches du dessous.

Les observations montrent que la dissolution est caractérisée par les phénomènes suivants :

1. Au cours de la croissance du cristal, les faces les plus stables sont celles dont la vitesse de croissance est faible ; au cours de la dissolution, au contraire, le cristal se couvre de faces dont la vitesse de dissolution est la plus grande.

2. La vitesse de dissolution est une fonction continue de la direction de croissance de la face du cristal.

3. Au cours de la dissolution, il y a toujours formation sur les faces du cristal de figures en creux microscopiques qu'on nomme *figures de corrosion*. Ces figures ont un rôle important au point de vue morphologique. Elles apparaissent plus facilement lors de l'action d'un solvant dilué, et l'attaque se manifeste soit sur toute l'étendue de la face en donnant à celle-ci une teinte mate, soit en quelques points disséminés. Dans ce dernier cas, elles sont d'habitude plus grosses et ont une forme plus nette. Les opposés de ces figures de corrosion sont les *saillies de croissance*. On les rencontre plus rarement et leur origine est différente. Elles sont produites non seulement durant la croissance, mais aussi sous l'effet d'une suite alternative de périodes de croissance et de dissolution.

4. Sur un cristal en croissance, les faces les plus parfaites sont celles qui ont des vitesses de croissance les plus faibles. Les régions dont la vitesse de dissolution est la moins forte ont un aspect mat.

La fusion des cristaux de certains corps organiques permet d'obtenir des liquides à propriétés optiques des cristaux uniaxiaux (cf. chap. 15). De telles substances sont appelées des cristaux liquides, ou encore des « fluides cristallins ». On en connaît actuellement environ 250 espèces. La plupart sont des composés organiques de la série aromatique. Les molécules entrant dans leur constitution ont une forme très allongée. Ainsi, le paraazoxyphénétol a la structure suivante:

$$C_2H_5O\langle\;\rangle N - N\langle\;\rangle OC_2H_5.$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown\!\!\diagup$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad O$$

Un liquide à l'état cristallisé a un aspect trouble et est constitué de gouttelettes de cristaux liquides homogènes diversement orientés. L'exemple en est donné par l'oléate de sodium (savon). Du point de vue de leur structure, les cristaux liquides ne peuvent être classés ni parmi les corps amorphes ni parmi les corps cristallisés.

Méthodes de fabrication de cristaux uniques en bain de fusion

Il n'est pas facile de faire apparaître en phase fluide de gros cristaux uniques de forme polyédrique, c'est pourquoi, ordinairement, on se borne à la fabrication d'amas de monocristaux.

On emploie dans la pratique trois méthodes pour obtenir d'une phase fluide des cristaux uniques: 1) méthode de Kiropoulos, 2) méthode de Bridgman (en tube étiré), 3) méthode de Verneuil.

Ces trois méthodes reposent sur l'effet de la sélectivité. Si par exemple au fond de la cuve apparaissent en même temps un grand nombre de petits cristaux, ce nombre diminuera au fur et à mesure que les cristaux croissent. Finalement, il ne restera qu'un seul cristal qui continuera à grossir. L'explication de cette sélectivité doit être recherchée dans la géométrie de la croissance des cristaux aussi bien que dans leur orientation initiale.

1. **Appareil de Kiropoulos** (1926). Il comprend un four électrique à résistance *A*, un creuset en platine *B* et un réfrigérant *C* (fig. 20, *a*). Le réfrigérant est lui-même une éprouvette en platine dans laquelle on peut insuffler de l'air par un tube intérieur en cuivre. A l'aide d'un dispositif quelconque on peut faire descendre le réfrigérant dans le creuset, puis l'en extraire lentement.

Après avoir fondu dans le creuset la matière que l'on veut cristalliser (en la surchauffant fortement), on fait descendre dans le bain en fusion le réfrigérant à travers lequel on commence à insuffler de l'air. Lors de l'apparition à l'extrémité du réfrigérant d'un amas de cristaux très fins ayant la forme d'une demi-sphère (fig. 20, *b*), on intensifie l'insufflation d'air et l'on commence à élever le réfrigérant. Lorsque la demi-sphère arrive au contact de la surface du bain

en fusion, il ne reste habituellement qu'un seul cristal qui continue à croître pendant qu'on élève le réfrigérant.

Cette méthode permet d'obtenir d'assez gros cristaux de sylvine (KCl) et de nombreux autres sels ou métaux purs.

2. Pour obtenir des monocristaux des métaux très fusibles, on emploie la méthode dite du *tube étiré* (Bridgman, 1925). On remplit de matière fondue un tube de verre (à point de fusion élevé) ou de

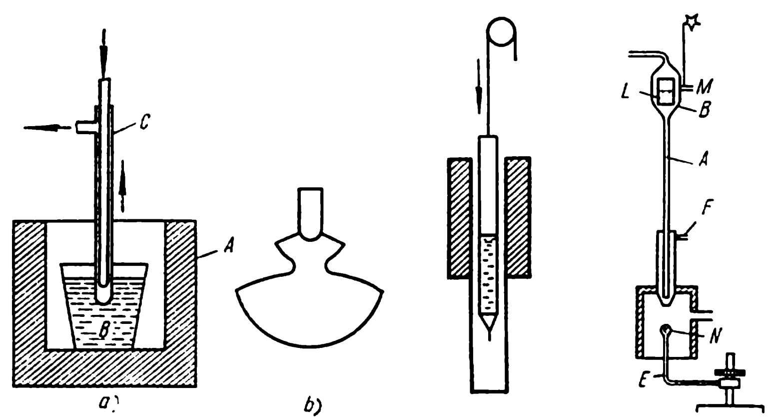


Fig. 20. Vue schématique de l'appareil de Kiropoulos

Fig. 21. Appareil de Bridgman

Fig. 22. Appareil de Verneuil

quartz dont l'extrémité inférieure est étirée en capillaire et on le suspend en position verticale dans un four électrique oblong (fig. 21). On refroidit le métal en faisant descendre progressivement le tube en verre dans un autre tube où la température est plus basse. La cristallisation est déclenchée dans le capillaire où, la sélectivité agissant, tout le tube finit par se remplir d'un monocristal métallique.

La méthode de Bridgman permet d'obtenir facilement des monocristaux de zinc (température de fusion 419 °C).

3. Pour les corps à point de fusion très élevé, notamment pour le corindon (Al_2O_3), on emploie la méthode de Verneuil (1934).

La matière cristallisée, sous forme de poudre extrêmement fine est placée dans une cuve *L* à fond grillagé (fig. 22). En frappant périodiquement avec un petit marteau *M* la paroi latérale de la trémie *B*, on fait glisser la poudre par le tube *A* sur la bougie *E* en matière réfractaire où elle s'agglutine en une masse friable sous l'effet de la flamme d'un gaz détonant. Ce dernier est produit par le mélange de l'oxygène, qui arrive par le tube *A*, avec de l'hydrogène introduit par le tube *F*. Lorsque le cône *N* formé par l'amas agglutiné atteint une grosseur et une forme déterminées, les conditions de combustion du gaz et la position de ce cône se modifient : le sommet du cône s'arrondit et le germe apparaît. Ensuite on règle la température de la flamme au sommet du cône de façon que les grains de la poudre

fondue tombent sur le germe qui, en croissant vers le haut, donnera le monocristal sphérique.

De même que dans les cas précédents, il ne se développe d'habitude qu'un seul monocristal aux dépens des nombreux cristaux formés initialement.

Dans l'Institut de Cristallographie de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S., S. Popov a construit un appareil permettant d'obtenir non pas de petites sphères mais des aiguilles monocristallines minces de forme cylindrique. Cette application a une grande importance pratique, car les cristaux de corindon rouge sont d'un emploi courant dans l'industrie horlogère sous le nom de rubis. Or, ces rubis ont une forme cylindrique, et il est très facile de les obtenir en sectionnant les aiguilles monocristallines perpendiculairement à leur axe.

Méthode de cristallisation à partir d'une solution

La cristallisation à partir d'une solution est le fait de l'abandon par le solvant de l'excédent de la matière dissoute. Il en résulte que les cristaux ne peuvent précipiter que dans des solutions sursaturées.

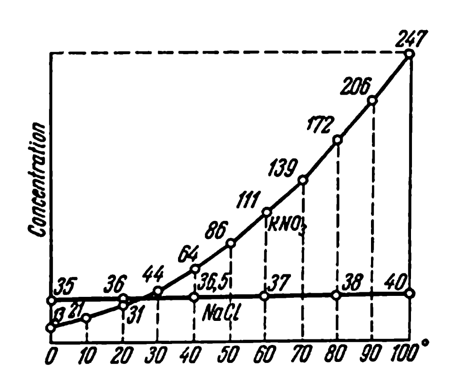


Fig. 23. Courbes de solubilité du KNO_3 et du NaCl

Fig. 24. Thermostat de G. Wulff

Le **c o e f f i c i e n t d e s o l u b i l i t é** est la masse du corps dissoute dans 100 g du solvant.

On peut obtenir une solution sursaturée de deux façons :

1) en éliminant une partie du solvant (évaporation) ;

2) en abaissant la température, car la solubilité de la très grande majorité des substances diminue dans ce cas.

La courbe de solubilité nous indique dans quel cas il est préférable de choisir l'un ou l'autre de ces procédés.

On distingue deux formes différentes de courbes de solubilité (fig. 23).

Dans le premier cas (KNO_3), la solubilité s'élève très rapidement avec la température. Dans l'autre cas, au contraire (NaCl), la masse

de substance dissoute augmente seulement de 5 g quand on élève la température de la solution de 0 à 100 °C. Il en résulte que, pour obtenir rapidement des cristaux de salpêtre, il faut le dissoudre dans de l'eau bouillante, puis laisser refroidir. La même procédure n'est pas à conseiller si on veut obtenir des cristaux de chlorure de sodium. Dans ce cas, il faut provoquer une évaporation intensive du solvant.

Dans la grande majorité des cas, les variations de température ont une grande influence sur la solubilité d'une substance. C'est pourquoi la cristallisation s'effectue dans des thermostats qui sont des dispositifs permettant d'obtenir automatiquement une température constante. Il existe divers types de thermostats. Dans les thermostats à air le milieu maintenant la température constante est l'air. Dans les thermostats hydrauliques ce milieu est l'eau. Lors des cristallisations on emploie d'habitude des thermostats à eau. Le principe en a été établi par le professeur G. Wulff, puis a été perfectionné par son élève, le professeur A. Choubnikov. Pour le chauffage on peut utiliser soit le gaz, soit le courant électrique.

Le thermostat à eau avec chauffage au gaz de G. Wulff (fig. 24) consiste en un réservoir métallique d'une capacité de quelques dizaines de litres et à parois latérales recouvertes d'une matière calorifuge. Le chauffage s'effectue par le bas au moyen d'un ou plusieurs brûleurs à gaz. Sur ces brûleurs on place des petites coiffes en chamotte où sont percés quelques trous. Ces coiffes empêchent la flamme de passer à l'intérieur du brûleur lorsque le débit gazeux est très réduit.

Avant d'aboutir au brûleur le gaz doit traverser un régulateur thermique dont le dispositif est le suivant : la partie élargie *M* d'un tube en verre recourbé (fig. 24) est remplie d'un liquide ayant un coefficient de dilatation élevé. Cette partie *M* est donc très sensible aux variations de température. Dans les thermostats de Wulff cette partie élargie *M* du régulateur thermique est remplie de toluol. Le tube *p* contient du mercure dont l'excédent se trouve dans la partie supérieure et élargie *b*. Le gaz arrive par le tube *H* et atteint le brûleur par le tube *b* (flèches de la fig. 24). Lorsque la température s'élève, le toluol se dilate, le mercure s'élève dans le tube *b* et diminue l'orifice permettant le passage du gaz. Le brûleur atténue le chauffage, le mercure descend et le débit du gaz atteignant le brûleur augmente. Dans la partie supérieure et élargie *b* il y a une petite ouverture que le mercure n'atteint jamais. Cette ouverture doit permettre le passage d'une certaine quantité de gaz dans le cas où le mercure obture complètement le tube *H* et empêcher ainsi la flamme de s'éteindre. A l'intérieur du thermostat il y a un dispositif qui n'est pas représenté sur la fig. 24, dont le but est de brasser continuellement l'eau remplissant le thermostat. On place les cristallisoirs sur un support spécial permettant d'immerger la plus grande partie de leur volume dans l'eau du thermostat. Le niveau de l'eau doit évidemment se trouver au-dessous des bords des cristallisoirs.

Le savant soviétique A. Choubnikov a perfectionné le système de G. Wulff de la façon suivante. Le brassage mécanique est remplacé par un système à air (*LMN* de la fig. 25). Un dispositif *OP* permettant de maintenir un niveau d'eau constant dans le thermostat est prévu. Le régulateur thermique *C* est amélioré, et le toluol contenu dans la partie élargie du tube est remplacé par du mercure, car les vapeurs de toluol qui s'insèrent entre le mercure et les parois

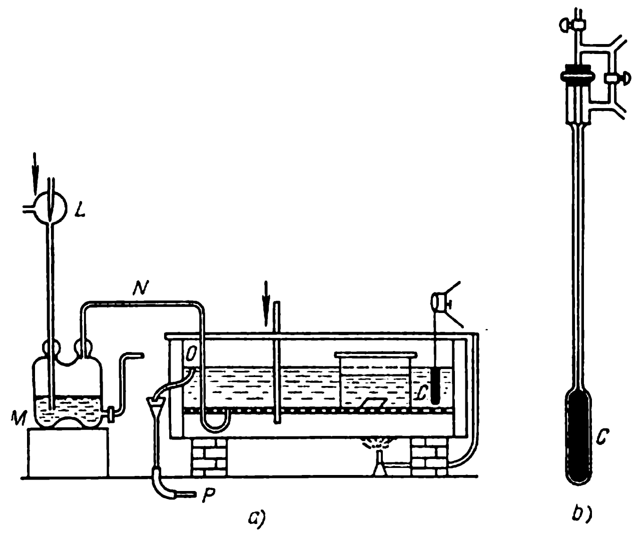


Fig. 25. Thermostat de A. Choubnikov:
a) schéma du thermostat; *b*) thermorégulateur

du tube attaquent les raccords en caoutchouc. La capacité du thermostat de Choubnikov est d'environ 100 litres. Si les règles techniques sont respectées, la température constante peut être maintenue avec une précision de 0,01 °C. Lorsque la cristallisation est réalisée en phase vapeur, le cristallisoir est placé dans un récipient hermétiquement clos où est introduite une substance absorbant les vapeurs du solvant. La cristallisation en solution aqueuse est accomplie habituellement en présence de l'acide sulfurique concentré.

Lorsque le cristallisoir est de petit gabarit, il est commode d'employer un dessiccateur ordinaire (fig. 26). Au cours de la cristallisation le dessiccateur doit rester dans le thermostat, car même de faibles variations de température provoquent la formation des cristaux défectueux. Si la température augmente, les sommets et les arêtes s'arrondissent, mais avec un nouveau abaissement de la température, la croissance reprend avec intensité dans ces mêmes parties, car le cristal a tendance à reconstituer sa forme polyédrique. Or, cette croissance intense a pour effet de retenir les gouttelet-

tes fines de la solution, si bien que le cristal comporte souvent des parties mates. On verse dans le cristallisoir une solution saturée qui est légèrement chauffée, puis on introduit un germe, qui est

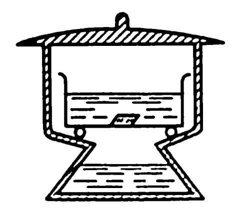


Fig. 26. Cristallisation à l'intérieur d'un dessiccateur

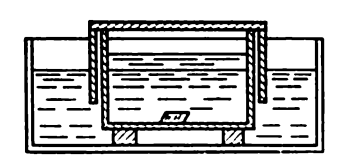


Fig. 27. Cristallisoir dans un thermostat à eau

une cristallite microscopique. On effectue ces opérations autant que possible en milieu stérile, afin de ne pas contaminer la solution par des poussières du corps cristallisé.

On procède de la façon suivante dans le cas des cristallisations dans une solution refroidie :

1) une solution saturée est préparée pour la température à laquelle on se propose d'effectuer la cristallisation ;

2) dans cette solution est ajoutée une quantité pesée de la substance qui est dissoute en chauffant ;

3) on introduit le germe et on laisse se reposer le cristallisoir dans le thermostat.

L'excédent de la masse dissoute doit évidemment être précipité sous forme de cristaux. Toute espèce est caractérisée par une sursaturation critique que l'on détermine empiriquement. Cette sursaturation critique est de 2% à 3% en poids pour les aluns qui cristallisent à la température ordinaire.

Pour fabriquer de gros cristaux, on prend la substance en excédent, on la dissout, puis on filtre la solution sans prendre de mesures empêchant l'introduction de germes dans la solution. On laisse la solution reposer pendant deux ou trois jours en l'agitant périodiquement. Une grande quantité de cristaux est précipitée au fond du récipient et la solution qui se trouve au-dessus est saturée. On décante cette solution dans une cornue, on lui ajoute une quantité pesée de matière sèche que l'on dissout en chauffant, puis on filtre. Le poids de substance ajoutée doit être égal au poids des cristaux à former. On peut donc déterminer le volume de la solution qui est nécessaire pour la fabrication de cristaux d'un poids donné. Avant son refroidissement on introduit dans la solution un petit cristal bien formé, puis on place le cristallisoir dans le thermostat que l'on ferme d'une façon étanche (fig. 27) afin d'empêcher les germes contenus dans l'air de pénétrer dans la solution. Si ces opérations sont faites dans un milieu suffisamment stérile, on obtient un cristal de poids désiré au bout de 10 à 15 jours.

Chapitre III

*

LOI DE CONSTANCE DES DIÈDRES. MESURES DES ANGLES DES CRISTAUX

Dans le premier chapitre nous avons considéré le cristal comme une phase solide à structure réticulaire. Les éléments matériels qui la constituent forment un réseau cristallin, dans lequel les faces correspondent à des plans, les arêtes à des droites ou rangées de nœuds et les sommets à des nœuds.

Ce schéma ne doit pas être interprété littéralement. Si, par exemple, nous pouvions réaliser un microscope permettant d'observer directement les atomes et les molécules, nous verrions que l'arrangement des éléments d'un cristal réel est loin de satisfaire au canevas géométrique du réseau tridimensionnel.

Nous examinerons dans la suite cette question en détail. Pour le moment, nous considérerons le réseau cristallin comme un modèle schématique facilitant la compréhension et l'explication des propriétés spécifiques des cristaux.

Trois nœuds ne se trouvant pas sur une même rangée déterminent le plan du réseau, ou encore, comme on le dit habituellement, le plan réticulaire. Ceci étant, il est évident que chaque réseau doit comporter une infinité de plans, disposés dans l'espace d'une façon bien déterminée. Sur certains de ces plans les nœuds sont répartis d'une façon très serrée, sur d'autres ils sont plus espacés. Nous pouvons donc distinguer les divers plans réticulaires *d'après leurs densités, c'est-à-dirèe d'après le nombre de nœuds contenus dans l'unité de surface* (*densité réticulaire*).

Si tous les plans réticulaires imaginables (dont le nombre est infini) pouvaient former les faces du cristal, il serait difficile d'imaginer des lois simples régissant la formation de ces faces. D'autre part, il paraît possible de supposer que des cristaux d'une même espèce chimique (c'est-à-dire ayant même structure réticulaire) puissent se présenter sous des formes différentes ne comportant pas d'angles dièdres identiques.

Or, dans la réalité nous observons une situation différente. On ne voit se développer sur les cristaux qu'un très petit nombre de faces et non pas toutes les faces imaginables. Mais lesquelles et pour quelle raison ? Nous pouvons énoncer ainsi la l o i d e l'o r d o n n a n c e m e n t d u d é v e l o p p e m e n t d e s f a c e s d u c r i s t a l: les faces apparentes, c'est-à-dire celles qui apparaissent le plus souvent à la surface du cristal, se forment suivant l'o r d r e d é c r o i s s a n t d e s d e n s i t é s r é t i c u l a i r e s. Ce sont donc les faces qui ont des densités les plus fortes qui apparaissent les premières, ensuite viennent les faces à densité de plus en plus faible. Une explication approchée du phénomène est donnée par la plus grande liaison mécanique des faces à densités maximales et leur faible vitesse de croissance. Chaque substance possède à cet égard des particularités très caractéristiques. Ainsi sur les cristaux de NaCl, le nombre de faces différentes est très restreint (3 ou 4 variantes au plus) ; d'autres minéraux, par exemple la calcite, ont au contraire des faces très variées à densités réticulaires très diverses.

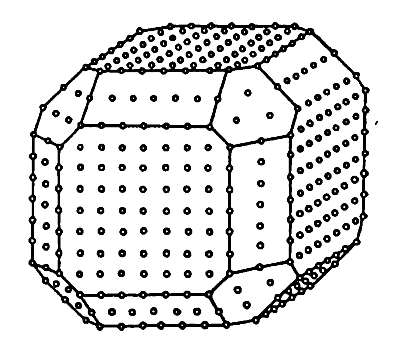


Fig. 28. Structure schématique d'un cristal

On voit donc que les faces les plus stables du cristal sont de préférence celles qui *correspondent aux plans du réseau à densités réticulaires maximales.*

La présence d'un nombre limité de faces et leur rencontre fréquente sinon constante sur les cristaux, ainsi que leur aptitude à se déplacer parallèlement à elles-mêmes au cours de la croissance ont permis de formuler la première loi fondamentale de la cristallographie, qui est la *loi de constance des dièdres; les cristaux d'une même espèce peuvent prendre des formes très diverses suivant le nombre et les dimensions de leurs faces, mais ces faces font entre elles toujours le même angle dièdre.*

La loi de constance des dièdres a été énoncée pour la première fois par le savant danois Nicolas Sténon en 1669.

A cette époque les travaux scientifiques étaient écrits en latin, c'est pourquoi Sténon donna à son nom une forme latine. Son ouvrage porte le titre suivant : *De solido inter solidum naturaliter contento,* ce qui signifie : « Du solide naturellement contenu dans le solide. »

La première édition parut en 1669 à Florence et la deuxième dix années plus tard à Leyde (1679).

La constance des angles entre les faces d'un cristal a été constatée par Sténon pour deux substances : le quartz (SiO_2) et l'hématite (Fe_2O_3).

C'est un savant français Romé Delisle qui, beaucoup plus tard (1783), a montré que la loi de constance des angles dièdres était vraie pour toutes les espèces de cristaux.

Pour plus de précision, il faut ajouter que la constance des dièdres suppose des températures et des pressions invariables.

Nous voyons donc quelle importance acquiert la connaissance des angles ou des pentes que font entre elles les faces du cristal. C'est pourquoi l'une des premières tâches de l'étude de la forme extérieure du cristal est de mesurer les angles dièdres de ses faces.

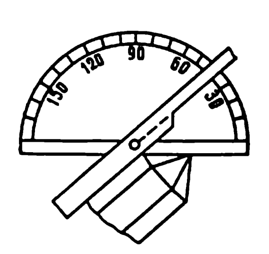


Fig. 29. Goniomètre d'application

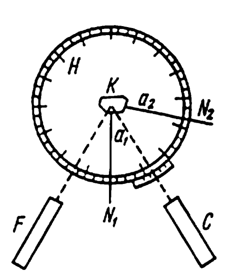


Fig. 30. Schéma du fonctionnement du goniomètre optique

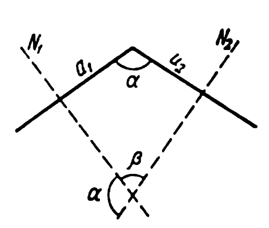


Fig. 31. Angles formés par les faces du cristal et les normales à ces faces

L'outil de ces mesures est le g o n i o m è t r e. Le goniomètre utilisé varie avec la grosseur du cristal, le nombre et l'état de ses faces. Les goniomètres les plus courants sont :

1. **Goniomètre d'application.** Ce goniomètre comprend un rapporteur et une règle tournant autour du centre (fig. 29). Pour mesurer l'angle dièdre, on applique le goniomètre contre le cristal de façon que l'arête comprise entre deux faces soit parallèle à l'axe de rotation de la règle. Ces appareils donnent des mesures avec une précision d'un demi-degré. On s'en sert quand des mesures plus précises ne peuvent être effectuées, ou bien parce que le cristal est trop gros ou ses faces ne sont pas parfaites.

Le premier goniomètre d'application a été réalisé par Carangeot en 1772. Actuellement, on se sert d'appareils plus perfectionnés pour la mesure de gros cristaux.

2. **Goniomètre optique à réflexion à un cercle.** Ce goniomètre est basé sur la réflexion des rayons lumineux sur les faces du cristal (fig. 30). On colle le cristal *K* sur une platine solidaire d'un cercle qui tourne en même temps que le limbe *H*. L'arête comprise entre les faces est placée parallèlement à l'axe de rotation. D'une source lumineuse les rayons arrivent sur le cristal en un faisceau parallèle après avoir traversé le collimateur *C*. (Le collimateur est un dispo-

sitif qui produit un faisceau de rayons parallèles dans un instrument optique.) L'observateur regardant dans le viseur F aperçoit la source lumineuse (ou image) seulement lorsque l'une des faces du cristal a_1 occupe la position indiquée par la fig. 30, c'est-à-dire est perpendiculaire à la bissectrice de l'angle compris entre l'axe optique du collimateur et celui du viseur.

Ayant repéré la position de la face a_1 au moyen du vernier, on fait tourner le cristal avec le limbe de façon que la face a_2 vienne occuper la position a_1 ou une position parallèle. La différence entre les lectures nous donne l'angle compris entre les normales N_1 et N_2. Cet angle β (fig. 31) est le supplément de l'angle α des faces a_1 et a_2. Une rotation complète du cristal permet de mesurer tous les angles d'une même zone de plans réticulaires.

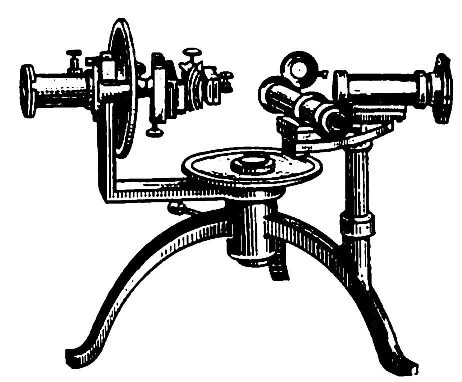


Fig. 32. Goniomètre à deux cercles

Le goniomètre à un cercle permet d'atteindre une précision supérieure à 1′. Le premier modèle de cet appareil réalisé en 1809 par W. H. Wollaston avait un limbe vertical. Il ne comportait ni lunette ni collimateur, et la précision des mesures était très inférieure. L'inconvénient primordial du goniomètre optique à un cercle réside dans l'impossibilité pour une position donnée du cristal de déterminer les angles autres que ceux d'une seule zone de plans réticulaires. Si un cristal mesurant 3 à 4 mm a un nombre suffisamment grand de faces (25 à 30), la détermination des angles par zone devient une opération très compliquée et particulièrement laborieuse. Il faut modifier plusieurs fois la position du cristal en le recollant à maintes reprises. A chaque nouveau collage il faut se référer à l'un des plans réticulaires des zones déjà mesurées, ce qui complique énormément l'opération. Pour éviter ces recollages du cristal, on a imaginé un goniomètre optique à deux cercles, ou goniomètre théodolite. Cet appareil possède deux cercles à axes perpendiculaires (fig. 32), donc deux limbes, un viseur et un collimateur. A l'aide de ces deux limbes on peut repérer la position du cristal qui correspond à l'apparition de l'image dans le viseur, ce qui permet d'obtenir pour chaque face deux coordonnées sphériques fixant sa position dans l'espace.

Une première idée du goniomètre à deux cercles est due à W. Miller (1801-1880), professeur à Cambridge. En 1874, ce savant devait mesurer une perle de platine produite lors d'une soudure au chalumeau. Cette perle presque sphérique d'un diamètre ne dépassant pas

0,73 mm, avait 147 faces. Miller combina le goniomètre à un cercle de Babinet avec le goniomètre de Wollaston de petit format en maintenant leurs axes perpendiculaires. Ce goniomètre est toujours conservé dans le Musée minéralogique de l'Université de Cambridge. 15 ans plus tard, en 1889, le professeur E. Fédorov créa un véritable goniomètre à deux cercles.

Le goniomètre à deux cercles de Fédorov (fig. 33) n'avait pas de collimateur mais son viseur était muni d'un dispositif jouant le rôle de collimateur. Toutefois par la suite, jugeant ce dispositif inadéquat, Fédorov remplaça le collimateur par une source lumineuse placée à une distance suffisamment éloignée de l'appareil.

Les études sur les goniomètres théodolites furent poursuivies après Fédorov par E. Flint. Dans les années 1938-1939 les efforts de Flint aboutirent à l'organisation de la fabrication des goniomètres à deux cercles dans les ateliers de l'Institut de prospection géologique de Moscou. Ces appareils (fig. 34) se distinguent des autres modèles par un facile réglage et une constance de mise à point. Tous les goniomètres optiques, à 1 ou à 2 cercles, doivent être réglés préalablement avec un grand soin et subir par la suite des contrôles répétés. Dans les modèles à un cercle, les axes optiques du viseur et du collimateur doivent se trouver dans un même plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La lunette du viseur doit être réglée sur l'infini, et le collimateur doit envoyer vers le cristal un faisceau de rayons parallèles. Dans les appareils à deux cercles, l'axe horizontal et les axes optiques du collimateur et du viseur doivent se trouver dans un même plan perpendiculaire à l'axe vertical. Ces quatre axes doivent aussi se couper en un point. Le réglage du goniomètre est donc une opération extrêmement laborieuse qu'il faut entreprendre aussi rarement que possible. Pour ne pas se dérégler durant les mesures l'appareil doit être conçu de façon à conserver constamment le réglage donné. Les modèles de E. Flint répondent à ces conditions.

En dehors des appareils des savants russes que nous avons mentionnés, il existe les goniomètres à deux cercles de Tchapsky et de Goldschmidt. Les appareils de Goldschmidt possèdent un viseur très bien conçu et facile dans l'emploi.

L'emploi des goniomètres théodolites a beaucoup simplifié l'opération de la détermination des angles des cristaux. Ils sont utilisés à partir de 1893, et ont reçu une large application depuis.

A côté des goniomètres mentionnés servant à mesurer les cristaux de grosseur moyenne (de 1 à 5 ou 6 mm), il existe des appareils destinés à mesurer des gros cristaux ou des cristaux de dimension minuscule. On a aussi créé des goniomètres à usages spéciaux, servant à mesurer les cristaux dans des conditions de température très élevée ou très basse, à régler l'orientation des plans de rectification, à déterminer les angles des cristaux durant leur croissance dans les solutions, etc.

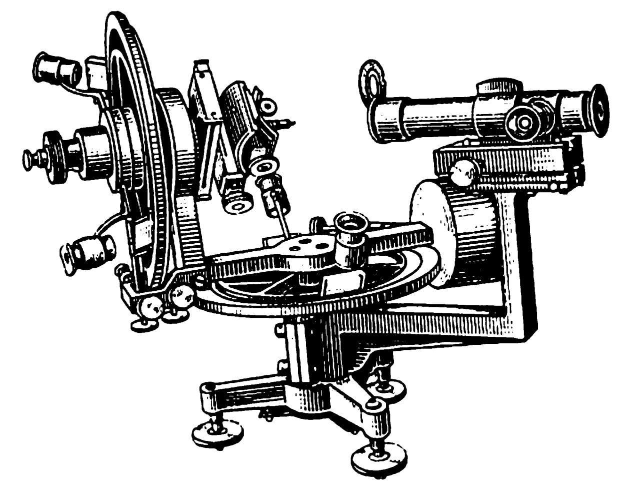


Fig. 33. Goniomètre de E. Fédorov

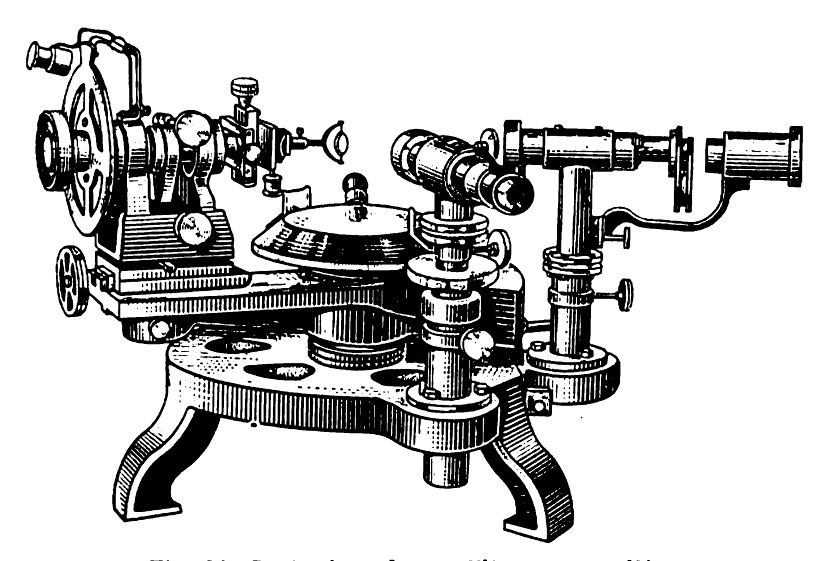


Fig. 34. Goniomètre de E. Flint (1er modèle)

Analyse des résultats des déterminations des angles des cristaux. Principes des projections

L'une des caractéristiques importantes des cristaux est la constance des angles dièdres, alors que le nombre et les dimensions des faces peuvent varier considérablement. C'est pourquoi pour la représentation des cristaux, il faut utiliser des procédés qui font ressortir cette propriété fondamentale et donnent les valeurs et les positions relatives des angles dièdres. Les divers systèmes de projection examinés plus bas permettent justement de satisfaire à ces conditions.

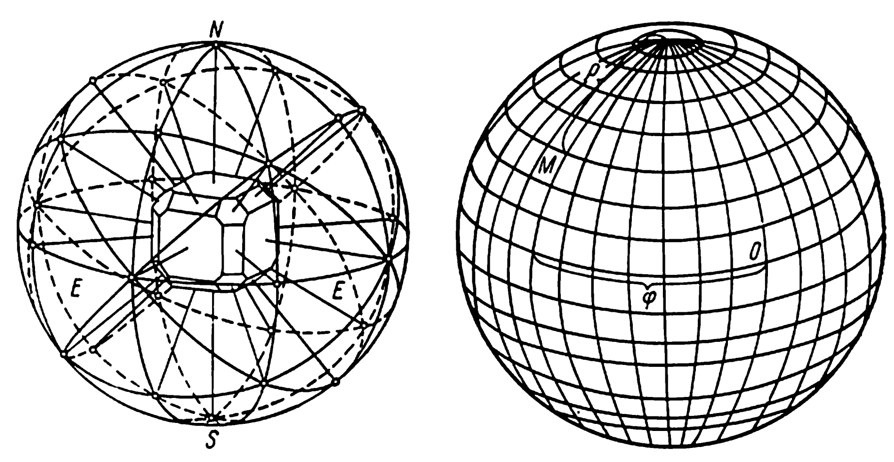


Fig. 35. Projection sphérique d'un cristal

Fig. 36. Coordonnées sphériques ρ et φ

Si, à partir d'un point quelconque de l'espace, on abaisse des normales sur toutes les faces d'un cristal, on obtient un faisceau de droites qui se coupent en ce point. Les angles formés par les diverses droites sont les suppléments des angles des faces correspondantes.

Représentons une sphère ayant pour centre le point d'intersection des normales précédentes (fig. 35) puis prolongeons ces normales jusqu'à leur rencontre avec cette sphère ; on obtient un ensemble de points qui définissent sans ambiguïté les positions des faces. C'est la *projection sphérique du cristal*. Les points obtenus sont *les pôles* des faces. On peut repérer leurs positions sur la sphère par rapport à un système des coordonnées sphériques (latitude et longitude), comme on le fait en géographie. Mais au lieu d'utiliser la latitude, comptée à partir de 0° sur l'équateur *EE* jusqu'à +90° sur le pôle Nord et —90° sur le pôle Sud, il est plus commode de se servir d'une autre coordonnée qui est la *distance polaire*. Sur un méridien quelconque, on compte cette distance polaire depuis 0° (pôle Nord) jusqu'à

180° (pôle Sud). Dans ce système des coordonnées tous les points de l'équateur ont une distance polaire de 90°.

Pour désigner les coordonnées sphériques employées en cristallographie, on adopte les notations suivantes: ρ — distance polaire, φ — longitude. On compte la longitude sur l'équateur à partir d'un certain méridien d'origine. Sur la fig. 36 sont données les coordonnées ρ et φ de la face M.

Il y a divers procédés pour passer d'une surface sphérique à une surface plane. Les projections gnomonique et stéréographique sont les systèmes les plus commodes pour la représentation et les calculs graphiques.

Projection gnomonique. Le plan de projection est un plan tangent à la sphère. Le point de vue ou centre de projection se trouve au centre de la sphère. Les rayons réunissant le centre avec les pôles des faces coupent le plan tangent G, et l'on obtient ainsi la projection gnomonique du cristal (fig. 37).

Projection stéréographique. Le plan de projection est un plan diamétral de la sphère, c'est-à-dire un plan passant par le centre. L'intersection de ce plan avec la sphère est un grand cercle appelé le cercle fondamental de la projection E (fig. 38).

Le point de vue est supposé placé en l'un des pôles du grand cercle. Les droites qui réunissent le point de vue O avec les pôles des faces sur la sphère coupent le plan de projection. On obtient ainsi sur ce plan un ensemble de points qui sont la projection stéréographique du cristal. Les pôles des faces, qui se trouvent sur le cercle fondamental, sont leurs propres projections.

La projection stéréographique possède deux propriétés qui sont importantes pour la représentation graphique des cristaux:

1) un cercle tracé sur la sphère est représenté en projection stéréographique par un autre cercle;

2) l'angle compris entre deux arcs de grands cercles sur la sphère est égal à l'angle compris entre les arcs qui sont les projections stéréographiques de ces grands cercles.

Considérons le cercle K_1 sur la sphère (fig. 39, *a*). La projection de ce cercle est la courbe $K_1'P_1'P$. Il faut montrer que cette courbe est un cercle.

Les diamètres correspondants sont P_1P_2 et $P_1'P_2'$. A partir d'un point quelconque K_1' de la courbe $K_1'P_1'P$, nous abaissons la perpendiculaire PJ sur le diamètre $P_1'P_2'$.

Si nous pouvons montrer que $(PJ)^2 = P_1'J \cdot P_2'J$, nous démontrons par là même que $K_1'P_1'P$ est la deuxième section circulaire du cône oblique circulaire SP_1P_2, pour lequel K_1 est une première section circulaire. Dans ce cône menons par PJ la section Q_1Q_2 qui est parallèle à P_1P_2.

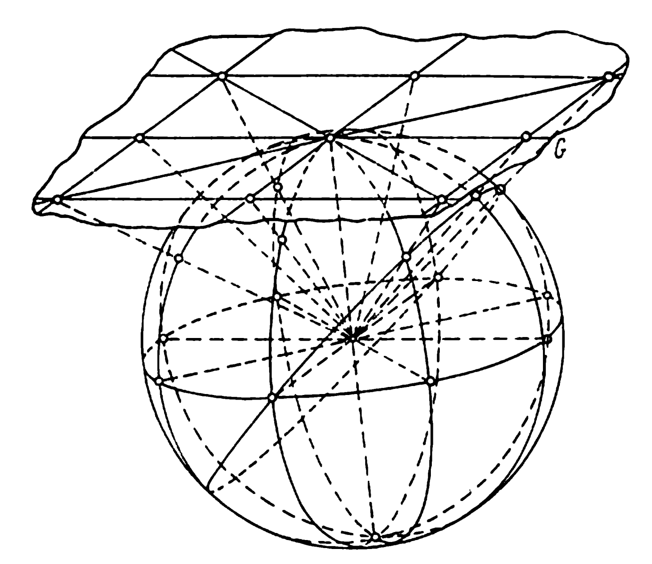


Fig. 37. Passage de la projection sphérique à la projection gnomonique

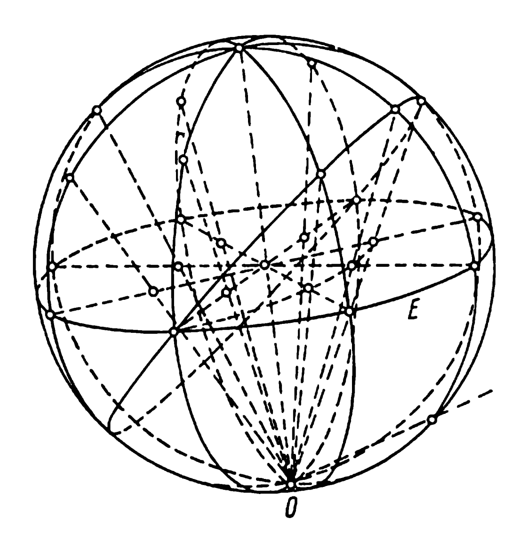


Fig. 38. Passage de la projection sphérique à la projection stéréographique

Les triangles SP_1P_2 et $SP'_1P'_2$ (fig. 39, *b*) sont semblables car ils ont le même angle au sommet S et deux autres angles égaux :

$$\angle SP'_1T_2 = \angle SP_2P_1 \text{ et } \angle T_1P'_2S = \angle SP_1P_2.$$

Les triangles SP_1P_2 et SQ_1Q_2 sont également semblables. Les triangles P'_1Q_1J et P'_2Q_2J sont donc semblables.

On en tire :

$$\frac{P'_1J}{Q_1J} = \frac{Q_2J}{P'_2J},$$

ou encore :

$$P'_1J \cdot P'_2J = Q_1J \cdot Q_2J.$$

Comme on a :

$$Q_1J \cdot Q_2J = (PJ)^2.$$

il en résulte que :

$$P'_1J \cdot P'_2J = (PJ)^2, \text{ c.q.f.d.}$$

On démontre le deuxième théorème de la façon suivante. Donnons-nous deux grands cercles K_1 et K_2 sur la sphère (fig. 40, *a*) et leurs projections stéréographiques K'_1R_1 et K'_2R_2. Le point d'intersection P des cercles K_1 et K_2 se projette en P_1. Il faut montrer que

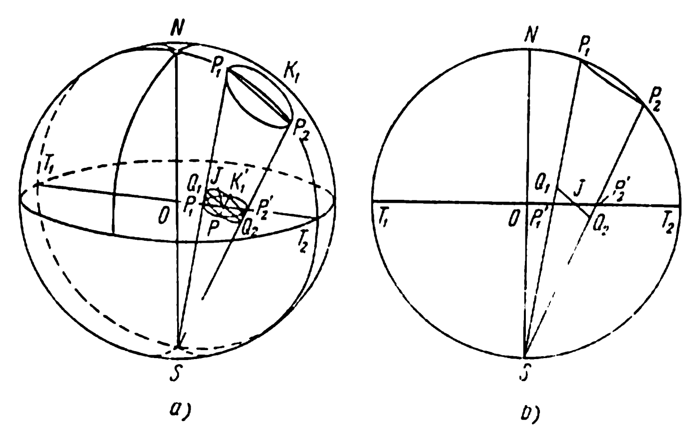


Fig. 39. Projection stéréographique d'un cercle sur une sphère

l'angle compris entre K'_1 et K'_2 est égal à l'angle correspondant de K'_1R et K'_2R. Par le point d'intersection P des deux cercles, nous traçons un troisième grand cercle K_0 qui passe par les pôles N et S de la sphère. Sur le plan Q qui est tangent à la sphère en P, nous traçons les droites B_1P, B_0P et B_2P. Ces droites sont tangentes aux arcs correspondants, et l'angle compris entre K_1 et K_2 doit être égal à l'angle B_1PB_2. Si nous considérons une section diamétrale de la sphère K_0, sur la fig. 40, *b*, nous voyons que le triangle

B_2PP_1 est isocèle. Cela étant, si nous rabattons le plan Q sur le plan de projection MT dans la fig. 40, *a* de façon que leur intersection B_1B_2 reste fixe, nous pouvons faire coïncider le point P avec P_1 et les tangentes B_1P et B_2P donnent dans le plan MT les droites B_1P_1 et B_2P_1 qui sont tangentes aux projections $K_1'R_1$ et $K_2'R_2$ des arcs

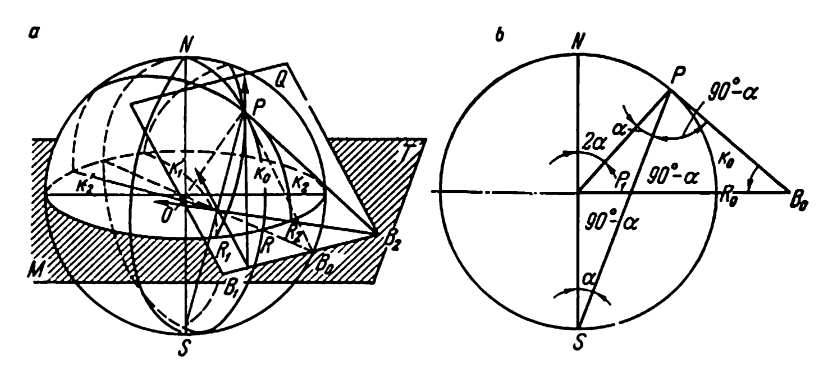


Fig. 40. Angle de deux arcs et sa projection stéréographique: *a*) figure de l'espace; *b*) section par le plan du cercle NPR_0S

K_1 et K_2. Comme les angles compris entre les tangentes sont égaux, les angles compris entre les arcs et leurs projections doivent également être égaux.

En plus de systèmes de projections décrits plus haut, qui conservent les relations angulaires entre les faces du cristal, on se sert également d'un troisième système, **la projection axonométrique** ou cavalière, qui donne une représentation de la forme cristalline, avec un point de vue à l'infini. Les arêtes parallèles du cristal conservent dans une telle projection leur parallélisme. On peut figurer graphiquement une projection axonométrique très exactement à partir d'une projection gnomonique ou stéréographique établie au préalable.

Les avantages et les inconvénients des projections décrites sont plusieurs.

Les projections stéréographique et gnomonique sont très commodes pour l'appréciation des angles des cristaux, tandis que la projection axonométrique donne une représentation exacte de la forme cristalline. La projection gnomonique conserve les angles au centre, tandis que la projection stéréographique conserve les angles inscrits (fig. 41). Si un angle au centre et un angle inscrit interceptent un même arc (fig. 41), l'angle inscrit est deux fois plus petit que l'angle au centre. Aussi, si un grand nombre de faces se trouvent concentrées dans le voisinage du pôle nord de la sphère (N sur la fig. 41), c'est-à-dire au voisinage du sommet du cristal, la projection stéréographique en donne une image moins claire que la projection

gnomonique qui écarte davantage les pôles des faces. Par contre, les faces dont les pôles sont à 90° du point N n'apparaissent pas sur une projection gnomonique, car les droites qui réunissent ces pôles au centre de la sphère sont parallèles au plan de projection.

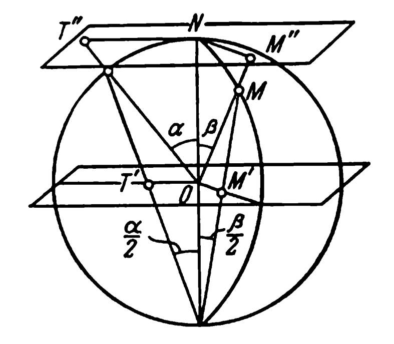


Fig. 41. Rapport entre les angles dans une projection stéréographique et une projection gnomonique

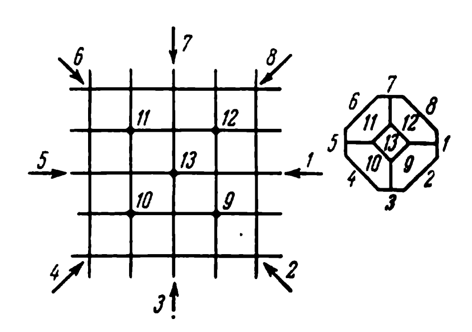


Fig. 42. Projection gnomonique (vésuvianite)

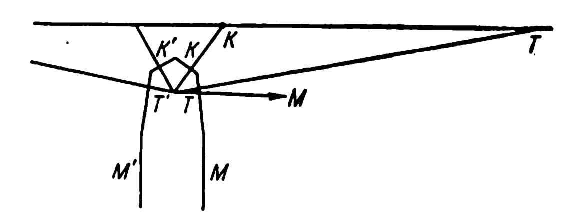


Fig. 43. Projection gnomonique d'une face ayant une grande distance polaire ρ

De telles faces toutefois ne posent pas de problèmes de projection, car on peut représenter leurs normales par des droites et des flèches, comme l'indique la fig. 42. Il est beaucoup plus difficile de représenter les faces dont les distances polaires sont voisines de 90° (80 à 85° par exemple). Les normales à ces faces coupent le plan de projection à une grande distance du centre de projection, et il faut un graphique de très grandes dimensions pour représenter ces intersections (fig. 43).

En Union Soviétique, les cristallographes emploient de préférence la projection stéréographique. Le cristallographe allemand, V. Goldschmidt et son école préfèrent la projection gnomonique.

L'analyse des résultats des mesures des cristaux, dont il a été question plus haut, consiste à déterminer les constantes et les indices qui expriment la position des diverses faces. Le sens de ces

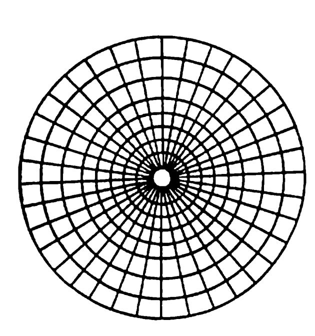


Fig. 44. Réseau polaire

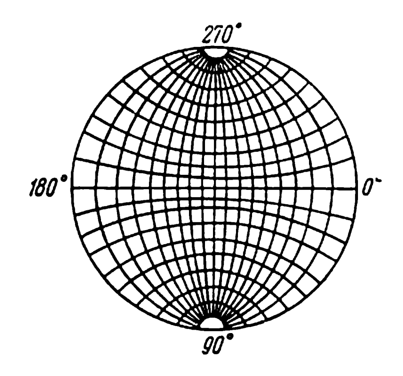


Fig. 45. Réseau équatorial

Fig. 46. Réseau de G. Wulff

expressions sera expliqué au chapitre six. Nous nous contenterons ici d'indiquer brièvement la méthode de détermination de ces diverses notations.

En se basant sur la valeur des angles, nous pouvons établir les constantes du cristal et les indices de ces faces soit graphiquement, soit par la trigonométrie. Le procédé trigonométrique est de beaucoup le plus précis, mais il est très laborieux. Le calcul graphique est d'une précision inférieure mais celle-ci est souvent suffisante. La méthode d'analyse graphique a été élaborée par G. Wulff. Il utilisait un réseau stéréographique de sa propre invention et qui s'est ensuite répandu dans le monde entier. Ce réseau permet de faire des mesures graphiques par un procédé simple et facile. Nous nous arrêterons ici sur les avantages et les inconvénients des réseaux proposés par divers auteurs.

Qu'est-ce qu'un réseau stéréographique ? Imaginons une sphère sur laquelle on a tracé les méridiens et les parallèles, comme on le fait sur une sphère terrestre. Il est évident qu'on peut établir la projection stéréographique de cette sphère, comme celle d'un cristal.

Si le point de vue se trouve sur l'un des pôles, nous obtenons la fig. 44. Cette figure est l'image d'un réseau polaire. Si le point de vue est sur l'équateur, nous aurons un réseau équatorial (fig. 45). Il est très facile de se servir d'un réseau polaire pour compter les angles à partir du centre ou le long des divers cercles concentriques, mais on ne peut pas mesurer les angles compris entre deux points quelconques de l'intérieur du réseau. Le réseau équatorial permet au contraire de résoudre ce problème extrêmement important pour la cristallographie et peut remplacer complètement le réseau polaire. C'est pour cette raison qu'actuellement on emploie pour tous les calculs graphiques le réseau équatorial dont le modèle a été proposé par G. Wulff. Le réseau de Wulff a 20 cm de diamètre. Il est gradué de 2 en 2°. Les parallèles et méridiens marquant les dizaines de degrés sont tracés en traits gras pour faciliter les mesures (fig. 46).

On construit ce réseau de la façon suivante. On trace un cercle de 20 cm de diamètre et on le divise en quatre parties égales par deux diamètres perpendiculaires AA_1 et BB_1 (fig. 47). On divise chacun de ses quadrants en 9 parties égales (il est facile de diviser d'abord par 3, puis encore une fois par 3). Le cercle est ainsi partagé en 37 arcs de 10°. Après avoir divisé en 5 parties chacun des arcs de 10°, on obtient le canevas final. Nous avons mentionné plus haut que le réseau de G. Wulff est une projection stéréographique d'une sphère divisée par des méridiens et des parallèles. Pour établir ce réseau, nous utilisons le procédé déjà employé pour la projection des pôles des faces d'un cristal. Nous plaçons le point de vue en B_1 et repérons les projections sur le diamètre AA_1 des divers points correspondant à 0°, 10°, 20°, etc. Pour ne pas compliquer la fig. 47, la graduation du cercle ne dépasse pas 10° et la projection des méridiens et des

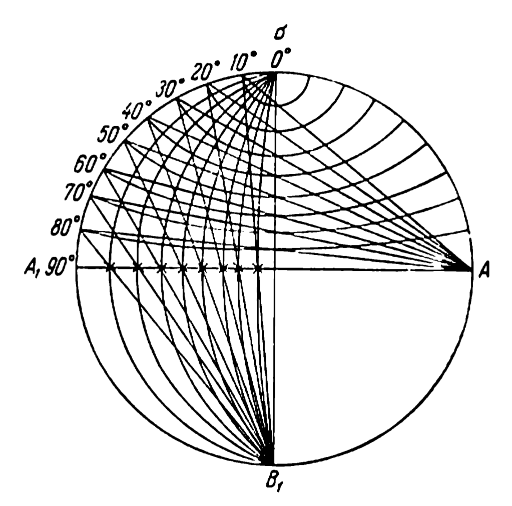


Fig. 47. Construction du réseau de G. Wulff

Fig. 48. Réseau de E. Fédorov

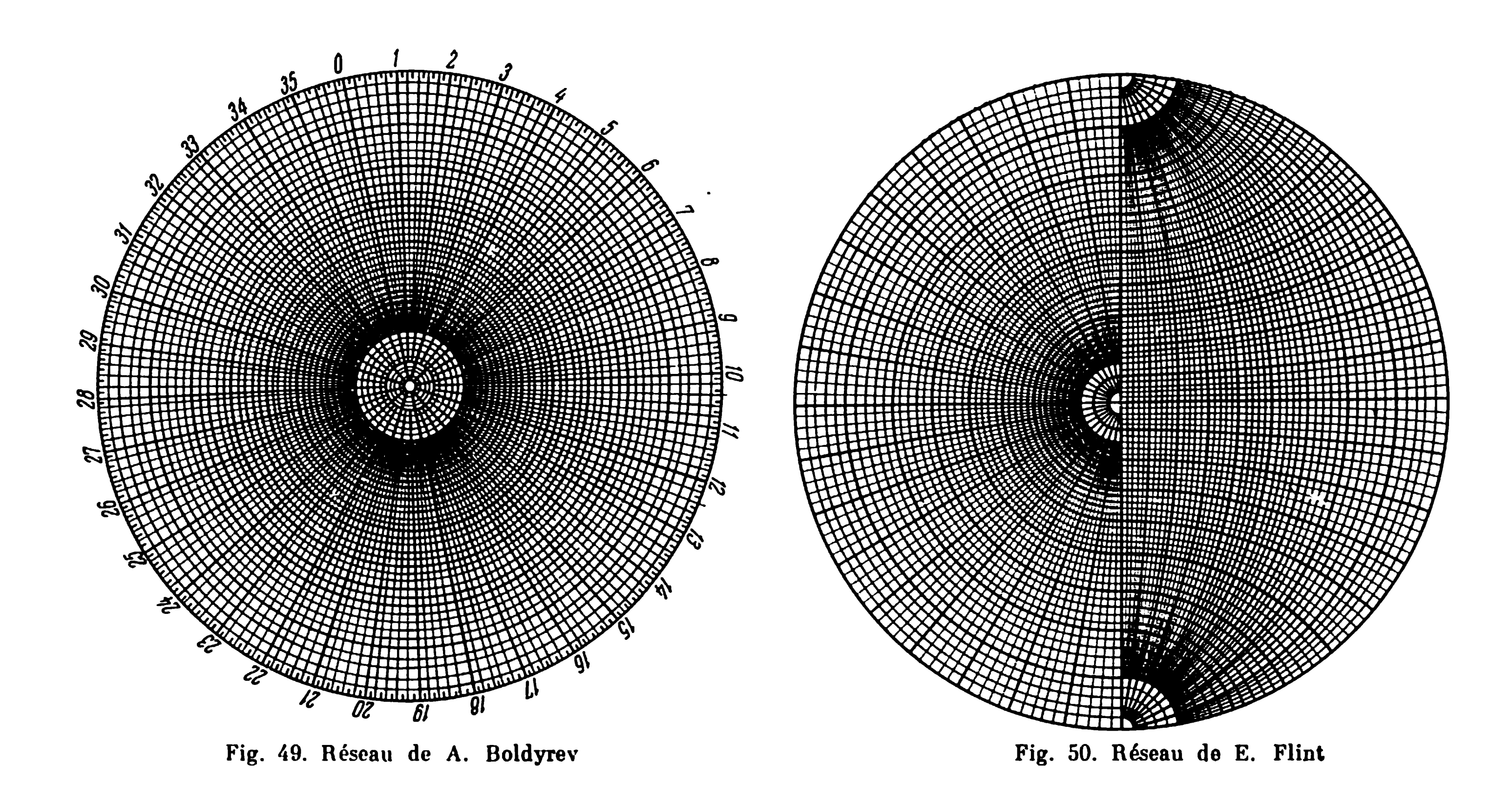


Fig. 49. Réseau de A. Boldyrev

Fig. 50. Réseau de E. Flint

parallèles est faite sur une moitié seulement de la figure. Les points où les projetantes partant de B_1 coupent le diamètre AA_1 déterminent les projections des méridiens. Nous connaissons déjà deux points de chaque méridien qui sont les pôles B et B_1. Avec trois points, nous pouvons donc établir les projections de méridiens (qui sont des grands cercles). Si nous transportons le point de vue en A en répétant la construction suivie avec le diamètre BB_1, nous obtenons les projections des parallèles qui sont des petits cercles. Pour chacun de ces cercles, nous possédons déjà deux points qui sont sur le cercle de base ; le troisième point est déterminé par l'intersection, avec le diamètre BB_1, de la projetante correspondante.

Examinons maintenant les réseaux stéréographiques proposés par d'autres auteurs.

E. Fédorov a construit un réseau (fig. 48) dans lequel il assemble un réseau polaire et deux réseaux équatoriaux décalés de 90°. Les grands et les petits cercles sont distants de 5°. La projection est établie directement sur le réseau et non pas sur un calque, comme dans le cas du réseau de G. Wulff qui sert de canevas (de transparent). Le réseau de E. Fédorov est moins pratique que celui de G. Wulff car le nombre trop grand de courbes fatigue l'œil. En outre, la précision du canevas de E. Fédorov est inférieure à celui de Wulff, les divers arcs de cercles étant distants de 5° au lieu de 2°.

Le réseau de A. Boldyrev (fig. 49) est un canevas polaire dont la division la plus minime est 2°. Ce réseau est très commode pour reporter les résultats des mesures exprimés sous la forme des coordonnées sphériques ρ et φ.

Le réseau de E. Flint (fig. 50) est une combinaison de moitiés du réseau de G. Wulff et du réseau de A. Boldyrev. La moitié polaire à arcs minima de 2° sert au report des résultats des mesures. On établit la projection sur un calque qui peut subir une révolution autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure, ce qui permet d'utiliser une moitié comme un réseau complet. L'autre moitié appartenant au réseau de G. Wulff peut être utilisée à la résolution sur calque des problèmes de calculs cristallographiques.

Chapitre IV

*

NOTIONS DE SYMÉTRIES CRISTALLINES

On appelle **symétrie** une certaine correspondance de position que l'on observe entre divers objets ou parties d'objets dans le plan ou dans l'espace. Nulle part dans la nature on ne rencontre une aussi grande diversité de symétries que dans les cristaux. La symétrie est la caractéristique essentielle des cristaux, et c'est la base de leur étude systématique.

Un solide géométrique quelconque, de même qu'une figure plane quelconque, peuvent toujours être considérés comme un assemblage ou système de points.

Deux figures sont dites mutuellement **symétriques** si l'on peut les faire coïncider. Si une figure comporte des parties identiques que l'on peut faire correspondre, on dit que cette figure est **symétrique à elle-même**. On appelle **transformations symétriques** les opérations qui permettent de passer d'une figure à la figure symétrique, ou d'une position de la figure à sa position symétrique. L'opérateur géométrique permettant cette transformation particulière est appelé **élément de symétrie**.

Il existe plusieurs transformations symétriques; les unes concernent des figures finies, les autres — des figures infinies. Nous examinerons les premières dans le présent chapitre et les dernières dans le chapitre treize.

1. **Réflexion ou plan de symétrie.** Si l'on considère un système quelconque de points a_1, a_2, a_3 (fig. 51) et si nous construisons leurs homologues par rapport au plan P, agissant comme un miroir, nous obtenons un nouveau système de points b_1, b_2, b_3 qui est symétrique du premier. Dans cette opération l'élément de symétrie est le plan de symétrie ou miroir que nous désignons par la lettre P ou m.

Le plan de symétrie partage la figure en deux parties égales qui ne coïncident pas toujours par simple superposition. C'est pourquoi

qu'il faut distinguer deux sortes d'égalités entre les figures : *a*) l'*égalité de congruence* qui permet de faire coïncider les figures par superposition ; *b*) l'*égalité de réflexion*, où la coïncidence des figures n'est possible qu'après réflexion de l'une d'elles sur un miroir. La main droite et la main gauche sont un exemple d'égalité de ce genre (fig. 52). Deux figures égales par réflexion sont appelées des figures *énantiomorphes*.

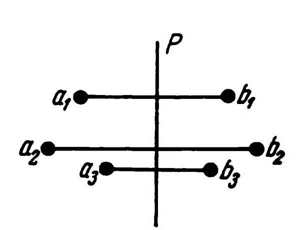


Fig. 51. Plan de symétrie ou miroir

Fig. 52. Exemple de figures énantiomorphes

Une figure peut comporter un ou plusieurs plans de symétrie. Dans ce dernier cas, le nombre des plans de symétrie est indiqué par un coefficient placé devant la lettre P.

2. **Rotation.** L'opération de rotation permet de faire coïncider une figure avec elle-même après révolution de celle-ci d'un certain angle. L'axe de révolution est l'*axe de symétrie* et il constitue l'élément de symétrie de cette opération. L'angle de rotation doit être nécessairement une fraction entière de 2π ou 360°.

Il arrive parfois qu'on puisse faire coïncider une figure avec elle-même par des rotations d'angles différents. La rotation du plus petit de ces angles est appelée la *rotation angulaire élémentaire*.

Par exemple, on peut faire coïncider un hexagone régulier avec lui-même en le faisant tourner autour d'un axe perpendiculaire à son plan et passant par le point d'intersection de ses diagonales dont chacune a pour longueur $2R$. La coïncidence est obtenue par des rotations de 60°, 120°, 180° et 360°. La rotation de 60° est la rotation élémentaire pour l'axe de symétrie considéré.

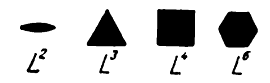
La désignation, ou ordre de symétrie n d'un axe de symétrie, est liée à la rotation élémentaire α par la relation suivante:

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha}.$$

On désigne un axe de symétrie par la lettre L ou g, ou encore par un chiffre. La notation de l'ordre de symétrie de l'axe est placée au-

dessus ou au-dessous de la lettre, habituellement à droite. Par exemple, un axe de symétrie à rotation élémentaire de 90° sera représenté par L^4 ou bien g^4, ou simplement par le chiffre 4. On l'appellera axe de symétrie d'ordre 4.

Les figures géométriques peuvent comporter des axes de symétrie d'ordre quelconque. Dans les cristaux ayant une structure réticulaire, on ne rencontre que les axes L^1, L^2, L^3, L^4 et L^6. Dans une projection stéréographique, ces divers axes sont désignés par les symboles suivants:



On peut démontrer l'impossibilité d'existence d'axes de symétrie d'ordre 5 ou d'un ordre plus grand que 6.

Soit un milieu cristallin qui a un axe d'ordre 5, L^5 (fig. 53). Considérons le nœud a_1 le plus proche de cet axe. Il doit exister un réseau plan perpendiculaire à cet axe et contenant le point a_1.

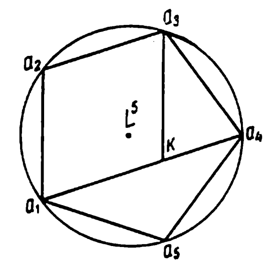


Fig. 53. L'axe de symétrie d'ordre 5 ne peut pas exister

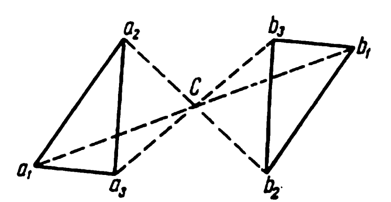


Fig. 54. Centre de symétrie inverse

Si nous effectuons la rotation d'un angle correspondant à l'axe d'ordre 5, c'est-à-dire une rotation de 72°, nous avons successivement les points a_2, a_3, a_4, a_5. En joignant les points a_1 et a_4, nous obtenons une droite parallèle au côté a_2a_3 d'un pentagone régulier.

Dans un réseau cristallin sur toutes les rangées parallèles les distances nodales sont égales. Si nous reportons sur la droite a_1a_4 le segment de longueur a_2a_3, nous devons obtenir à l'intérieur du pentagone le nœud K qui est plus près de L^5 que les points a_1, a_2, a_3, etc. Or, ce résultat est contraire à l'hypothèse initiale suivant laquelle le point a_1 était le nœud le plus proche de L^5. Il en résulte que l'axe d'ordre 5 ne peut pas exister dans un milieu cristallin. La démonstration est la même pour n plus grand que 6.

On peut montrer l'impossibilité de l'existence d'un axe d'ordre 5 dans les cristaux aussi de la façon suivante.

Un réseau cristallin à trois dimensions forme dans le plan perpendiculaire à l'axe de symétrie un réseau plan. Les mailles élémentaires déterminées par les nœuds du réseau doivent posséder une symétrie du même ordre que l'axe. Par exemple, les mailles du réseau plan perpendiculaire à un axe d'ordre 2 doivent être des polygones qui coïncident avec eux-mêmes par rotation de 180°. Donc, la maille d'un réseau plan perpendiculaire à un axe d'ordre 5 doit être un pentagone régulier. Mais des pentagones réguliers ne peuvent remplir l'espace sans laisser de vides, c'est-à-dire de façon qu'en un nœud quelconque se rencontrent un nombre entier de ces polygones. Car l'angle au sommet d'un pentagone régulier est 108° et ce nombre n'est pas contenu un nombre entier de fois dans 360°. Le même raisonnement est possible pour les polygones à n côtés avec $n = 7$, 8, etc.

3. **Symétrie inverse ou inversion.** C'est une transformation analogue à la réflexion. La différence réside dans ce que la réflexion comporte un plan de symétrie, tandis que l'inversion est une réflexion sur un point appelé centre d'inversion qui constitue ici l'élément de symétrie.

La fig. 54 donne l'image géométrique de l'inversion. Tous les points du triangle, et en particulier les sommets a_1, a_2 et a_3, donnent après réflexion sur le point C le triangle b_1, b_2, b_3 qui est symétrique du premier. On passe au point b_1, par exemple, du point a_1 de la façon suivante: on joint a_1 au centre de symétrie C et sur le prolongement de la droite obtenue on porte le segment $Cb_1 = a_1C$. L'image qui en résulte est inversée.

Dans un cristal qui possède un centre de symétrie à chaque face correspond une face homologue égale, parallèle et de position inverse. C'est pourquoi le centre de symétrie est également appelé c e n t r e d'i n v e r s i o n. Une figure de dimension finie ne peut posséder qu'un seul centre de symétrie.

4. **Symétrie alterne (Réflexion-rotation).** Dans cette transformation, la correspondance est obtenue par une rotation autour d'un certain axe L puis une réflexion sur un plan M. L'élément de symétrie est l'axe de symétrie composée. Pour qu'il soit plus facile de se représenter cette transformation, nous effectuerons la rotation et la réflexion l'une après l'autre.

La fig. 55 montre un axe de symétrie composée d'ordre 6, L_6^3. Nous faisons tourner un certain point a_1 de 60° autour de l'axe et on obtient le point b_1. Ensuite on passe du point b_1 à son homologue par rapport au plan perpendiculaire à l'axe a_2. En répétant l'opération, nous obtenons les points a_2, a_3, a_4, etc. Une dernière symétrie alterne amène le point b_6 au point initial a_1. La fig. 55 montre que, dans le cas d'un axe de symétrie composée d'ordre 6, les points a_1, a_3 et a_5 à notations impaires se trouvent en haut tandis que les points à notations paires, a_2, a_4 et a_6, se trouvent en bas.

La correspondance de la figure pourrait être obtenue sans le passage par son homologue par rapport au plan, mais à condition d'adopter un angle de rotation deux fois plus grand (120°). Nous en concluons qu'un *axe de symétrie composée d'ordre pair est également un axe de symétrie d'ordre deux fois moindre*. Sur une projection stéréographique, on désigne ces axes par les symboles:



Il est commode de continuer à désigner l'axe de symétrie par la lettre L affectée de deux notations, celle du bas correspondant à la rotation de symétrie composée et celle du haut à la rotation simple (L_{2n}^{n})

La fig. 56 montre l'effet de la symétrie d'axe L_6^3.

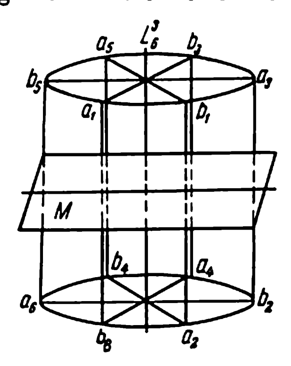


Fig. 55. Symétrie par rapport à un axe de symétrie composée

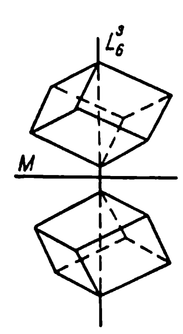


Fig. 56. Effet de la symétrie d'axe L_6^3 sur un rhomboèdre

Nous verrons plus loin les transformations symétriques de figures de dimensions infinies: translation, déplacement hélicoïdal et plan de glissement.

5. **Inversion-rotation.** Cette transformation est analogue à la précédente. La différence réside dans ce que l'opération qui suit la rotation autour d'un axe est une symétrie non pas par rapport à un plan mais par rapport à un point. On combine donc une rotation avec une inversion. L'élément de symétrie de cette transformation est l'a x e d'i n v e r s i o n que l'on désigne par L_i ou par G_i. Le chiffre de l'ordre se trouve soit en haut (L_i^4), soit en bas (G_{i4}). Dans les cristaux on trouve les axes d'inversion suivants: L_i^1, L_i^2, L_i^3, L_i^4 et L_i^6. Or $L_i^1 = C$ et $L_i^2 = P$ et L_i^3 est la combinaison de L^3 et de C. Seuls L_i^4 et L_i^6 ont une existence indépendante.

Dans la suite de l'exposé nous utiliserons les axes de symétrie composée.

Combinaison des éléments de symétrie

Si une figure possède plusieurs éléments de symétrie, la combinaison de ces éléments obéit à des lois bien déterminées. Considérerons quelques exemples très simples.

Théorème 1. Quand une figure possède deux ou plusieurs plans de symétrie P, les intersections de ces plans sont des axes de symétrie L. L'angle de rotation élémentaire autour de l'axe est le double de l'angle formé par les plans s'entrecoupants.

Sur la fig. 57 les plans de symétrie P_1 et P_2 sont perpendiculaires au plan de la figure. Ces plans font entre eux l'angle α. Le point L

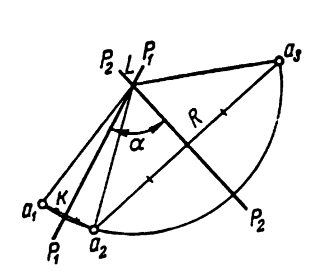


Fig. 57. Théorème sur le produit de deux symétries différentes par rapport à un plan

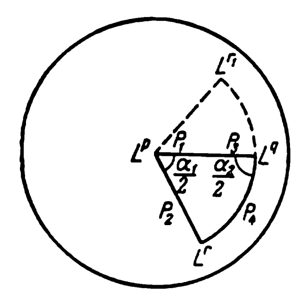


Fig. 58. Théorème sur le produit de deux symétries par rapport à un axe

représente l'intersection de ces plans, qui est l'axe de symétrie à rotation élémentaire 2α. Considérons dans le plan de la figure un point quelconque a_1 et construisons successivement les symétriques de ce point par rapport aux plans P_1 et P_2. Nous obtenons les points a_2 et a_3. Le produit des symétries de ces deux plans fait passer le point a_1 en a_3. Traçons les droites a_1a_2 et a_2a_3. Ces droites coupent les plans P_1 et P_2 respectivement en K et R. Si nous joignons les points a_1, a_2, a_3, K et R avec le point L, nous obtenons quatre triangles rectangles qui sont égaux deux à deux : a_1LK et a_2LK, a_2LR et a_3LR. Ces triangles montrent que $a_1L = a_2L = a_3L$. Les points a_1, a_2 et a_3 se trouvent donc sur une même circonférence, et l'on peut amener a_1 sur a_3 par une rotation d'angle a_1La_3 autour de l'axe L. Ce dernier angle est égal au double de l'angle dièdre formé par les plans P_1 et P_2, car on a $a_1LK = a_2LK$ et $a_2LR = a_3LR$, tandis que, d'autre part, $a_2LK + a_2LR = \alpha$.

Ce qui précède permet d'énoncer les propositions suivantes:

a) la symétrie par rapport à un axe peut être remplacée par deux symétries par rapport aux plans se coupant le long de cet axe;

b) lorsqu'une figure comporte à la fois un plan de symétrie P_1 et un axe de symétrie L^n contenu dans ce plan, cette figure doit posséder également un deuxième plan de symétrie P_2 qui coupe le

plan P_1 suivant l'axe L^n et fait avec P_1 un angle dièdre déterminé par l'ordre de symétrie de l'axe.

Théorème 2 (théorème d'Euler). Lorsqu'une figure possède deux axes de symétrie : L^p de rotation élémentaire α_1 et L^q de rotation élémentaire α_2, cette figure doit également posséder un axe de symétrie L^r qui est la somme des deux axes précédents.

Considérons les axes donnés en projection stéréographique (fig. 58). Soit fixé l'ordre des axes et l'angle sous lequel ils se coupent. Nous pouvons donc les disposer librement dans l'espace. Plaçons l'origine de L^p au centre de la figure et celle de L^q quelque peu à droite, faisant avec le premier axe l'angle donné. D'après ce qui précède, nous pouvons remplacer l'axe L^p par deux plans de symétrie P_1 et P_2 qui font entre eux l'angle dièdre $\frac{\alpha_1}{2}$. Plaçons le plan P_1 de façon qu'il contienne L^q. Nous obtenons ainsi deux plans de symétrie P_1 et P_2.

Effectuons la même substitution pour L^q et nous obtenons les plans de symétrie P_3 et P_4. Nous pouvons faire passer P_3 par L^p et placer P_4 de façon qu'il fasse un angle $\frac{\alpha_2}{2}$ avec P_3. Le produit des symétries par rapport aux plans P_1 et P_3 est nul parce que deux symétries successives par rapport à deux plans confondus ramènent un point dans sa position initiale. Il nous reste les plans P_2 et P_4. Leur intersection doit être l'axe de symétrie L^r qui équivaut donc à l'ensemble des deux axes L^p et L^q.

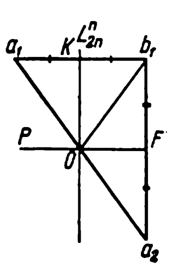


Fig. 59. Théorème sur le produit d'une symétrie par rapport à un axe et d'une symétrie par rapport à un plan

Sans modifier l'ordre des axes de symétrie ni l'angle qu'ils forment, nous pourrions reporter les angles $\frac{\alpha_1}{2}$, $\frac{\alpha_2}{2}$ en sens inverse (droites pointillées sur la fig. 58) et obtenir ainsi un deuxième axe de symétrie équivalent, L^{r_1}. Il existe donc deux axes (disposés symétriquement) équivalents à l'ensemble des symétries de deux axes L^p et L^q.

Théorème 3. Le point d'intersection d'un axe de symétrie d'ordre pair avec un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe est un centre de symétrie.

Soit L^n_{2n} (fig. 59) un axe d'ordre pair, et P le plan perpendiculaire à cet axe. Après rotation de 180°, un point quelconque a_1 passe en b_1. Une telle rotation est toujours possible lorsque n est pair, car les facteurs premiers de n comprennent toujours le nombre 2 qui correspond à un angle de rotation de 180°. La symétrie par rapport au plan fait passer le point b_1 en a_2.

Si nous joignons les points a_1, b_1 et a_2 avec le point d'intersection de l'axe et du plan O, nous obtenons quatre triangles rectangles qui sont égaux deux à deux : a_1KO est égal à b_1KO, et b_1FO à a_2FO. On

a donc $a_1O = b_1O = a_2O$. La somme des angles qui ont pour sommet O est de 180°. Il en résulte que a_1Oa_2 est une droite et que $a_1O = a_2O$, c'est-à-dire que le point O est un centre de symétrie.

Théorème 4. Un centre de symétrie équivaut à un nombre infini d'axes de symétrie composée d'ordre 2, autrement dit, $C = \infty L_2^1$. Une rotation de 180° suivie d'une symétrie par rapport à un plan amène le point a_1 en a_2 (fig. 59).

On a montré précédemment (théorème 3) que le point O est un centre de symétrie. On peut choisir arbitrairement dans l'espace les

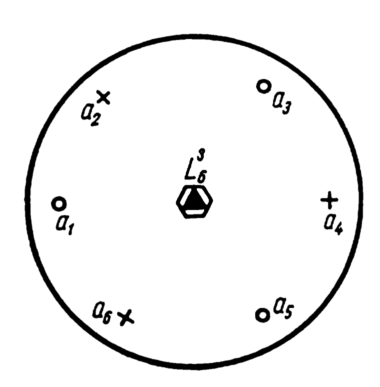


Fig. 60. Théorème sur l'axe de symétrie composée d'ordre impair, se ramenant à un centre de symétrie

Fig. 61. Théorème sur la somme de l'axe de symétrie composée et de l'axe de symétrie simple L^2

positions de l'axe L_2^1 et du plan qui lui est perpendiculaire. Il en résulte que les axes passant par le point O, sont en nombre infini.

Théorème 5. La présence d'un axe de symétrie composée L_{2n}^n, où le nombre n est impair, entraîne toujours l'existence d'un centre de symétrie.

Cette règle découle de la fig. 60 et de ce qui précède (théorèmes 3 et 4). Supposons que l'origine de l'axe L_6^3 se trouve au centre de la projection. Dans ce cas, après des rotations de 60° et des symétries par rapport au plan, le point a_1 prend les positions a_2, a_3, a_4, a_5 et a_6. A chaque point de la demi-sphère supérieure correspond un point diamétralement opposé de la demi-sphère inférieure (ces derniers sont marqués par des croix sur la fig. 60). Le point d'intersection de L_6^3 et du plan de projection est donc un centre de symétrie.

Le raisonnement précédent s'applique à un axe quelconque L_{2n}^n, si n est impair.

Théorème 6. S'il existe à la fois un axe de symétrie composée d'ordre pair L_{2n}^n et un axe de symétrie simple d'ordre 2 qui lui est perpendiculaire, il existe également n plans de symétrie passant tous par L_{2n}^n.

Plaçons au centre de la projection l'axe L_4^2 et l'axe L^2 qui lui est perpendiculaire (fig. 61). Après une rotation de 90°, nous obtenons encore un axe d'ordre 2, c'est-à-dire en tout deux axes d'ordre 2 ($2L^2$).

L'axe L^3 fait passer un point quelconque a_1 dans les positions a_1, a_3 sur la demi-sphère supérieure et a_2, a_4 sur la demi-sphère inférieure. Les axes d'ordre 2 ($2L^2$) font passer ces points dans les positions $b_1 \dots b_4$.

Il est facile de montrer que les points *a* et *b* sont symétriques l'un par rapport à l'autre, relativement aux deux plans P_1 et P_2 qui se coupent suivant l'axe L_4^2 et qui divisent en deux parties égales les angles compris entre les axes L^2.

Les théorèmes que nous venons de démontrer sont nécessaires pour expliquer toutes les combinaisons possibles des éléments de symétrie que l'on rencontre chez les cristaux.

Chapitre V

*

RECHERCHE DE TOUS LES TYPES DE SYMÉTRIE CRISTALLINE POSSIBLES

On appelle type de symétrie la combinaison d'opérations qui fait intervenir tous les éléments de symétrie équivalents. Par exemple, $2P$ n'est pas un type de symétrie, parce que de la somme de deux plans de symétrie doit apparaître un axe de symétrie L^2 si ces plans se coupent sous un angle droit. Dans ce cas la formule du type de symétrie sera $L^2 2P$.

Tous les cristaux dont l'édifice extérieur appartient au même type de symétrie constituent une classe.

Les types de symétrie et, par conséquent, les classes cristallines ont des désignations et des notations très différentes suivant les auteurs. Nous utiliserons dans la suite de l'exposé celles d'entre elles qui sont les plus simples et les plus faciles à retenir.

C'est Huessel qui en 1830 a établi pour la première fois tous les types de symétrie possibles. Après lui plusieurs auteurs, dont Fédorov, Bravais, Curie, Wulff, ont abouti à la même conclusion par des voies différentes. Nous exposerons la solution proposée par le savant russe A. Gadoline (1867) en lui apportant quelques simplifications.

Les éléments de symétrie de base des figures de dimensions finies sont :

1) plan de symétrie P;
2) axes de symétrie L^1, L^2, L^3, L^4 et L^6 ;
3) axes de symétrie composée $L_2^1 = C$, L_4^2 et L_6^3 ;
4) centre de symétrie C.

Les combinaisons possibles de ces éléments forment deux catégories, A et B. Dans la catégorie A sont placés les types de symétrie où après addition des éléments, il ne subsiste qu'un seul axe de symétrie d'ordre supérieur. Dans la catégorie B sont rangés les types où après addition des éléments il reste plusieurs axes L^n avec $n > 2$.

Les déductions sont différentes pour chaque catégorie de types de symétrie. L'étude sera donc poursuivie séparément pour chaque catégorie. Commençons par la catégorie A en posant la condition fondamentale suivante : chaque type ne doit pas comporter plus d'un axe de symétrie d'ordre supérieur.

1. Supposons que toute la symétrie de la figure considérée est résolue par un seul axe de symétrie d'ordre quelconque L^n.

Dans ce cas on peut rencontrer pour les cristaux les types de symétrie suivants :

$$L^1,\ L^2,\ L^3,\ L^4 \text{ et } L^6.$$

Sous une forme générale, nous pouvons écrire L^n, n pouvant prendre les valeurs compatibles avec la structure réticulaire. Pour les figures géométriques, n peut être un nombre entier quelconque.

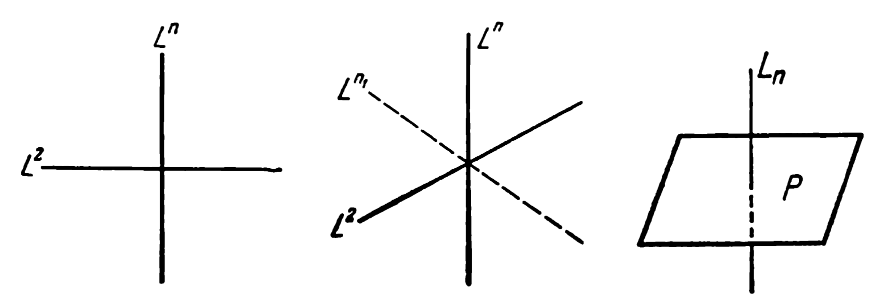


Fig. 62. Un axe de symétrie L^n plus un axe L^2 perpendiculaire

Fig 63. Un axe de symétrie L^n plus un axe L^2 qui lui est oblique

Fig. 64. Addition d'un plan perpendiculaire à l'axe L^n

2. Pour ne pas faire apparaître un nouvel axe d'ordre supérieur à L^n, on ne peut lui additionner que l'axe L^2. Ce dernier doit être perpendiculaire à L^n (fig. 62).

Lorsqu'un axe d'ordre 2 coupe L^n obliquement, ce dernier passe dans une nouvelle position L^{n_1} (fig. 63). Nous obtenons la symétrie $2L^n$, ce qui est contraire à la condition posée. L'axe L^2 ajouté à l'axe L^n ne reste pas unique. D'après le théorème d'Euler sur la combinaison de deux axes de rotation, il doit apparaître d'autres axes L^2 équivalents. Le nombre de ces derniers dépend de la valeur de l'angle élémentaire de rotation de l'axe principal. Si nous avons un axe principal d'ordre n, le nombre des axes L^2 sera aussi n. L'addition à l'axe L^n d'un axe d'ordre 2 perpendiculaire permet donc d'écrire la formule des symétries L^nnL^2. Et nous obtenons les types de symétrie cristalline suivants :

$$L^1L^2 = L^2;\ L^22L^2 = 3L^2;\ L^33L^2;\ L^44L^2;\ L^66L^2.$$

3. Dans la catégorie A, à l'axe L^n on peut ajouter soit un plan perpendiculaire (fig. 64), soit un plan parallèle (fig. 65).

Dans le premier cas, nous obtenons la série de symétries L^nP. D'après l'un des théorèmes précédents (chap. 4), le point d'intersection d'un axe d'ordre pair avec un plan de symétrie perpendiculaire est un centre de symétrie.

Nous obtenons la troisième série de types de symétrie :

$$L^1P = P;\ L^2PC;\ L^3P;\ L^4PC;\ L^6PC.$$

4. Si l'on combine avec L^n un plan de symétrie parallèle à cet axe, c'est-à-dire si l'on fait passer l'axe par le plan, on tombera dans le cas où, d'après le théorème de combinaison des symétries par rapport à un plan, un nouveau plan de symétrie doit exister faisant

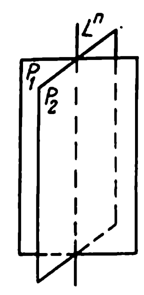
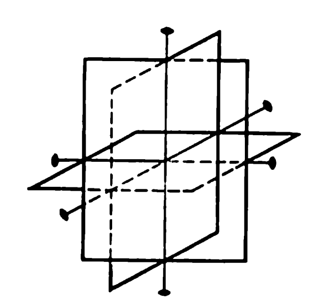


Fig. 65. Un plan de symétrie plus un axe L^n qui lui est parallèle


Fig. 66. Addition d'un plan de symétrie perpendiculaire et parallèle à l'axe L^n

avec le premier un angle $\frac{\alpha}{2}$. En accord avec l'ordre de l'axe L^n, on doit avoir encore $n - 1$ plans de symétrie qui se coupent suivant cet axe.

La quatrième série comprendra donc les types de symétrie suivants :

$$L^1P = P;\ L^22P;\ L^33P;\ L^44P;\ L^66P.$$

5. On a montré plus haut que l'on ne peut ajouter aux types de symétrie de la catégorie *A* qu'un plan parallèle ou perpendiculaire. Mais il n'est pas exclu d'additionner en même temps un plan de symétrie perpendiculaire et parallèle (fig. 66). Nous obtenons ainsi l'ensemble des éléments de symétrie des rangées 3 et 4 de chaque colonne du tableau 1. Si, d'autre part, nous ajoutons à l'axe L^n deux plans de symétrie perpendiculaires, nous faisons apparaître de nouveaux axes d'ordre 2 ($\alpha = 180°$).

Combien peut-il en apparaître ? Autant qu'il y aura de plans verticaux, c'est-à-dire *n*.

Les formules de la cinquième série de types de symétrie sont :

$$L^1L^22P;\ 3L^23PC;\ L^33L^24P;\ L^44L^25PC;\ L^66L^27PC.$$

Nous avons ainsi épuisé toutes les combinaisons possibles d'axes de rotation et de plans de symétrie dans la catégorie A. Passons maintenant aux axes de symétrie composée.

6. La sixième série comprend les types qui ne comportent qu'un seul axe de symétrie composée L^n_{2n}. Si n est impair, on obtient un centre C. La série de types de symétrie correspondants sera donc :

$$L^1_2 = C; \; L^2_4; \; L^3_6 C.$$

Les cristaux ne peuvent pas comporter d'axes de symétrie d'ordre supérieur.

7. En combinant des axes de symétrie composée avec un axe L^2 qui leur est perpendiculaire (fig. 67), nous obtenons, d'après le sixième théorème du chapitre quatre, n plans verticaux de symétrie: $L^n_{2n}\; nL^2 nP(C)$.

Tableau 1

Types de symétrie de la catégorie A

Séries	Formule générale	Type de symétrie				
		$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=6$
1	L^n	L^1	L^2	L^3	L^4	L^6
2	$L^n nL^2$	* $L^1L^2=L^2$	$L^2 2L^2=3L^2$	$L^3 3L^2$	$L^4 4L^2$	$L^6 6L^2$
3	$L^n P_{\perp} (C)$	$L^1P=P$	L^2PC	L^3P	L^4PC	L^6PC
4	$L^n P_{\parallel}$	* $L^1P=P$	$L^2 2P$	$L^3 3P$	$L^4 4P$	$L^6 6P$
5	$L^n nL^2 (n+1) \times$ $\times P (C)$	* $L^1L^2 2P=$ $=L^2 2P$	$L^2 2L^2 3PC=$ $=3L^2 3PC$	$L^3 3L^2 4P$	$L^4 4L^2 5PC$	$L^6 6L^2 7PC$
6	$L^n_{2n} (C)$	$L^1_2=C$	L^2_4	$L^3_6 C$	—	—
7	$L^n_{2n} nL^2 nP (C)$	* L^2PC	$L^2_4 2L^2 2P$	$L^3_6 3L^2 3PC$	—	—

La 7[e] série de types de symétrie sera donc:

$$L^1_2 L^2 P = L^2 PC; \; L^2_4 2L^2 2P; \; L^3_6 3L^2 3PC.$$

Nous avons ainsi obtenu au total 31 types de symétrie, mais certains de ces types se répètent deux fois. Ces derniers sont marqués par un astérisque dans le tableau 1. Ils sont au nombre de 4. La catégorie A contient donc 27 types de symétrie distincts.

Avant d'aborder l'étude de la catégorie B nous devons savoir s'il est possible de réaliser une combinaison finie d'axes d'ordre supérieur. Afin d'éclaircir la question nous examinerons un cas très simple: les axes L^3 et L^4 se coupent sous un angle quelconque.

Indépendamment de l'apparition d'axes de rotation équivalents (d'après le théorème d'Euler) L^3 et L^4 sont des axes de symétrie. Il doit donc exister à côté de L^3 deux axes L^4 (en plus de l'axe L^4 qui est donné) qui coïncident après rotation de 120°. Il en est de même

pour l'axe L^4. Autrement dit, il doit exister à côté de cet axe deux axes d'ordre 3, en plus de l'axe L^3 qui est donné, pour qu'il y ait coïncidence du système entier après chaque rotation de 90°. Il en résulte que deux axes de symétrie qui se coupent sous un angle quelconque entraînent les symétries $3L^4$ et $4L^3$, c'est-à-dire 7 axes. Mais les considérations précédentes sont aussi justes pour chacun de ces nouveaux axes. Le nombre total des axes n'est donc pas 7, mais un nombre beaucoup plus grand.

Chaque nouvel axe de symétrie entraîne l'apparition de nouveaux axes de symétrie. Est-ce que ces nouveaux axes peuvent cesser d'apparaître ? Si oui, de quelle façon ? A cette question, il y a deux réponses: *ou bien le nombre des axes augmente indéfiniment, et nous aboutissons à la symétrie sphérique, c'est-à-dire à :* $\infty L^{\infty} \infty PC$; *ou bien les axes nouveaux étant équivalents coïncident avec les axes antérieurs, et leur nombre total est une quantité finie.*

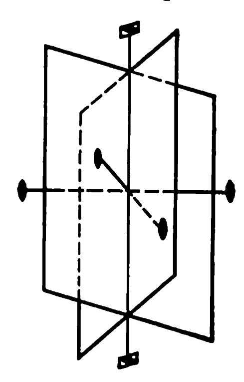


Fig. 67. Axes d'ordre 2 plus un axe de symétrie composée

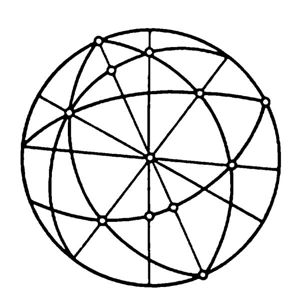


Fig. 68. Disposition arbitraire des axes de symétrie sur une sphère

Supposons le problème résolu avec deux axes d'ordre supérieur à 2 qui nous donne un système fini d'axes de symétrie se coupant en un point. Comment déterminer leurs nombre, ordre et disposition possibles dans l'espace ?

Décrivons une sphère autour du point de rencontre des axes. Les points d'intersection de ces axes avec la sphère sont leurs projections sphériques. Par chaque couple de points menons un plan diamétral (fig. 68). Chaque axe peut être considéré comme l'intersection de deux plans de symétrie. L'angle compris entre ces plans sera de moitié inférieur à l'angle de rotation élémentaire. La sphère se trouvera divisée en des triangles sphériques. Nous pouvons déterminer les valeurs que peuvent acquérir les angles de ces triangles: aux points de sortie des axes, deux plans de symétrie voisins doivent se couper sous l'angle $\frac{\alpha}{2}$.

Nous ne considérons que les combinaisons d'éléments de symétrie d'un milieu cristallin. Les axes peuvent donc être d'ordre 6, 4, 3 et 2. La moitié de l'angle de rotation élémentaire de ces axes prendra respectivement les valeurs de 30°, 45°, 60° et 90°.

D'après la trigonométrie sphérique, la somme S des angles d'un triangle sphérique doit être comprise entre 180° et 3 × 180°. On peut en déduire facilement les triangles sphériques dont l'existence est possible dans le cas étudié. Les types de la catégorie considérée comportant plusieurs axes de symétrie d'ordre supérieur, chaque triangle doit avoir au moins 2 sommets qui sont les traces de ces axes. et seul un sommet peut être considéré comme la trace d'un axe d'ordre 2 équivalent. Les combinaisons des valeurs des angles du triangle sphérique dont deux sommets sont les traces d'axes d'ordre supérieur sont les suivantes:

$$L^6 + L^6 + L^2$$
$$30° + 30° + 90° = 150°$$
$$L^4 + L^4 + L^2$$
$$45° + 45° + 90° = 180°$$
$$L^6 + L^4 + L^2$$
$$30° + 45° + 90° = 165°$$
$$L^4 + L^3 + L^2$$
$$45° + 60° + 90° = 195°$$
$$L^6 + L^3 + L^2$$
$$30° + 60° + 90° = 180°$$
$$L^3 + L^3 + L^2$$
$$60° + 60° + 90° = 210°.$$

De ces combinaisons il résulte que:

1) un axe de symétrie d'ordre 6 ne peut jamais sortir par un sommet d'un triangle sphérique; autrement dit, il n'existe jamais dans les types de symétrie de la catégorie B;

2) les triangles sphériques possibles sont ceux pour lesquels $S = 195°$ et $210°$; leurs sommets sont donc les traces d'axes L^4, L^3 et L^2, ou bien L^3, L^3 et L^2.

Connaissant les angles des triangles sphériques, on peut calculer leurs côtés, puis construire ces triangles. Pour le premier triangle nous obtenons: $L^4 - L^3 = 54°44'8''$, $L^4 - L^2 = 45°$ et $L^3 - L^2 = 35°15'52''$; pour le deuxième triangle $L^3 - L^3 = 70°31'44''$ et $L^3 - L^2 = 54°44'8''$.

Si l'on peut remplir la surface de la sphère avec de tels triangles, sans qu'il subsiste de vide, le nombre et la disposition relative de ces triangles permettront de déterminer les combinaisons possibles de plusieurs axes d'ordre supérieur. Après calcul, nous trouvons que

les triangles recouvrent la sphère sans vide dans les deux cas. Dans le premier cas, nous obtenons le type de symétrie $3L^4 4L^3 6L^2$ (fig. 69), dans le deuxième cas, la classe $3L^2 4L^3$ (fig. 70 et 71).

Ajoutons à la combinaison d'axes $3L^4\ 4L^3\ 6L^2$ un plan de symétrie choisi de façon à ne pas faire apparaître de nouveaux axes. 8 plans de symétrie apparaissent. Le type correspondant est $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$. Avec la deuxième combinaison ($3L^2 4L^3$), on peut additionner un plan

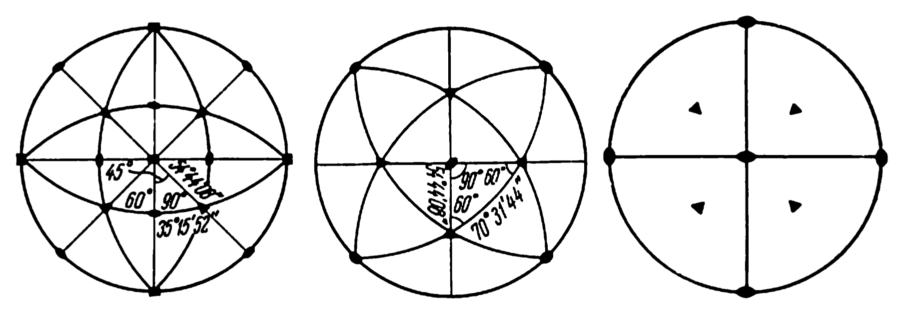


Fig. 69. Projection des éléments de symétrie de deux types comportant des axes d'ordre 4

Fig. 70. Projection des éléments de symétrie du type $3L_i^2 4L^3 6P$

Fig. 71. Projection des éléments de symétrie du type $3L^2 4L_6^3 3PC$

de symétrie de deux manières : 1) en faisant passer le plan par L^3 et L^2, ce qui donne le type $3L^2 4L^3 6P$ (fig. 70) ; 2) en menant le plan non pas par L^3 mais par l'axe L^2, ce qui donne le dernier type $3L^2 4L^3 3PC$ (fig. 71).

Nous avons donc déterminé 5 types de symétrie dans la catégorie B :

$$3L^4 4L^3 6L^2;\ 3L^4 4L^3 6L^2 9PC;$$

$$3L^2 4L^3;\ 3L^2 4L^3 6P \text{ et } 3L^2 4L^3 3PC.$$

Nous avons ainsi obtenu en tout 32 types de formes cristallines possibles. Dans les types 2 et 5, les axes de symétrie d'ordre 3 sont des axes de symétrie composée d'ordre 6, tandis que dans le type 4, l'axe L^2 devient l'axe L_i^2.

Chapitre VI

*

LOI DES CARACTÉRISTIQUES ENTIÈRES. GRANDES CATÉGORIES DE SYMÉTRIES OU SYNGONIES. PLACEMENT DES CRISTAUX

Comme on l'a mentionné dans le premier chapitre, c'est la structure réticulaire des cristaux qui régit la formation de faces planes. L'orientation de ces faces est liée aux directions des rangées réticulaires ; elle suit une loi très importante qui est la loi des caractéristiques entières, ou loi des indices rationnels.

On peut déterminer la position de chaque face cristalline dans l'espace au moyen de trois nombres entiers, en prenant comme axes de coordonnées trois arêtes du cristal et comme unités de longueur les segments déterminés sur ces axes par la face-unité.

Si les axes de coordonnées *I*, *II* et *III* (ou *X*, *Y* et *Z*) sont trois rangées réticulaires se coupant en un point, une face quelconque du cristal coupera soit un axe, soit deux, soit les trois ensemble.

En cristallographie les axes de coordonnées sont déterminés de la façon suivante: l'axe *I*, ou *X*, est dirigé vers l'observateur; l'axe *II*, ou *Y*, est dirigé de la droite vers la gauche et l'axe *III*, ou *Z*, est vertical.

Sur chaque axe la direction peut être positive ou négative. Les directions positives sur les axes vont de l'origine des coordonnées vers l'observateur pour l'axe *I* (*X*), vers la droite pour l'axe *II* (*Y*) et vers le haut pour l'axe *III* (*Z*). Les directions opposées sont considérées comme négatives (fig. 72).

Chaque face passant par des nœuds du réseau intercepte sur chaque axe un nombre entier de segments égaux de la rangée. Comment mesurer la longueur de ces segments ?

En étudiant la structure d'un cristal à l'aide des rayons X (cf. chap. 13), nous pouvons trouver les distances interatomiques sur les trois rangées formant les axes de coordonnées qui nous intéressent. Sans recourir aux rayons X, on peut choisir une face quelconque du cristal qui coupe les trois axes de coordonnées et mesurer ou calculer les segments interceptés par cette face sur ces axes. Les

valeurs obtenues sont nécessairement proportionnelles aux distances entre les nœuds. Nous pouvons donc déterminer leur rapport, bien que leurs longueurs respectives soient inconnues.

Illustrons ce qui précède par un exemple. Nous prenons comme axes de coordonnées trois rangées OX, OY et OZ du réseau (fig. 72). Les faces $a_1b_1c_1$ et $a_2b_2c_2$ coupent ces axes: la première intercepte les segments Oa_1, Ob_1 et Oc_1, et la deuxième les segments Oa_2, Ob_3 et Oc_6. Nous appellerons ces segments longueurs numériques de la face.

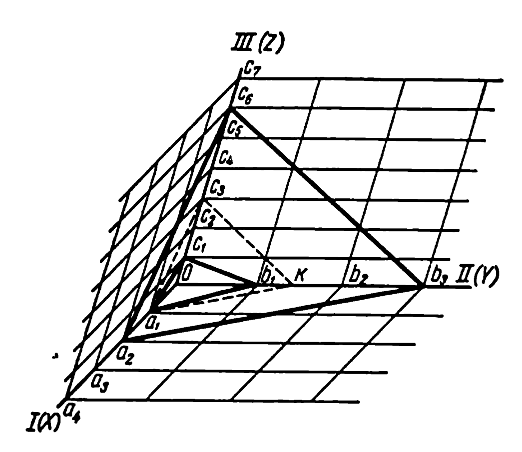


Fig. 72. Représentation schématique de la loi des caractéristiques entières

Si l'on suppose que la première face détermine une seule équidistance sur chacun des axes, on voit que la deuxième face déterminera respectivement 2, 3 et 6 équidistances sur les axes correspondants. La première face sera appelée face-unité, parce qu'elle intercepte sur chaque axe une seule équidistance, c'est-à-dire qu'elle donne des longueurs qui sont entre elles comme 1 : 1 : 1. La deuxième face intercepte les segments $2a : 3b : 6c$, que l'on peut représenter par les nombres 2 : 3 : 6. 1, 2, 3 et 6 sont appelés nombres caractéristiques des faces; ils doivent toujours être entiers. On peut imaginer qu'une face quelconque, qui passe par les nœuds des deux axes, coupe le troisième axe dans l'intervalle de deux nœuds, et par suite n'intercepte pas un nombre entier d'équidistances sur la troisième rangée. On peut résoudre cette difficulté en faisant glisser la face parallélement à elle-même jusqu'à la position pour laquelle elle passe par des nœuds sur les trois axes.

Soit la face a_1kc_3 (fig. 72). Elle passe par les nœuds a_1 et c_3 sur les axes I et III et coupe l'axe II entre les nœuds b_1 et b_2. En déplaçant cette face parallèlement à elle-même, nous trouvons la position $a_2b_3c_6$, pour laquelle elle passe par des nœuds sur les trois axes de coordonnées.

Les segments déterminés sur les axes par la face unitaire sont appelés longueurs unitaires. On leur donne toujours les mêmes désignations: a sur l'axe I, b sur l'axe II et c sur l'axe III. De même, les angles entre les droites des rangées adoptées comme axes de coordonnées sont appelés angles axiaux et désignés par des lettres grecques: α pour l'angle compris entre les axes II et III, β pour l'angle compris entre les axes I et III et γ pour l'angle

compris entre les axes *I* et *II*. Ces six grandeurs déterminent le parallélépipède primitif du réseau. La face unitaire est le plan diagonal de ce parallélépipède (fig. 73).

Si nous connaissons les longueurs a, b et c et les angles α, β, γ, nous pouvons en déduire la forme et les dimensions du parallélépipède. Si nous avons seulement les angles des axes et le rapport $a : b : c$, les longueurs de a, b et c étant inconnues, nous pouvons déterminer seulement la forme du parallélépipède. Il suffit pour cela de disposer de 5 grandeurs : α, β, γ et de deux des longueurs du rapport $a : b : c$, la troisième longueur étant prise pour unité. Le rapport $a : b : c$ et les angles α, β, γ sont appelés **constantes géométriques de l'espèce cristalline.**

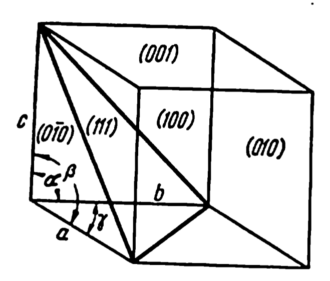


Fig. 73. Schéma du parallélépipède primitif et de la face unitaire

On groupe les réseaux cristallins en systèmes de symétrie ou syngonies suivant la forme du parallélépipède. *On appelle syngonie (ou système de symétrie) un groupement de classes cristallines dont les parallélépipèdes du réseau ont les mêmes constantes.* On distingue 7 systèmes de symétrie dont les constantes sont :

1. Cubique $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
2. Tétragonale (quadratique) $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
3. Rhombique (orthorhombique) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$
4. Monoclinique (clinorhombique) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90°$
5. Triclinique $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
6. Trigonale $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ ($a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$ (rhomboédrique) $\gamma = 120°$.
7. Hexagonale $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$; $\gamma = 120°$.

On compte les angles entre les directions de même signe.

Les systèmes de symétrie sont souvent groupés en trois catégories : 1) la catégorie inférieure qui comprend les systèmes de symétrie triclinique, monoclinique et rhombique ;

2) la catégorie moyenne ou intermédiaire qui comprend les systèmes trigonal, tétragonal et hexagonal ;

3) la catégorie supérieure qui comprend le système cubique.

Les 32 classes cristallines déduites dans le chapitre précédent se répartissent ainsi entre les systèmes cristallins (tableau 2).

Les notations symboliques des classes cristallines ont plusieurs variantes qui peuvent être réunies en deux groupes. Le premier groupe comprend les désignations qui contiennent tous les éléments de symétrie de la classe considérée. On obtient ainsi des notations encombrantes et difficilement exprimables, en particulier pour les classes comportant de nombreux éléments de symétrie. De plus, ces notations ne traduisent pas tous les éléments de symétrie de la

Tableau 2

Nomenclature et notations symboliques des 32 classes cristallines

Systèmes (syngonies) et constantes du parallélépipède primitif	D'après l'Institut Fédorov		Formule de symétrie	Notations symboliques		
	1924	1935		Schoenflies	Hermann—Mohen	Choubnikov
Triclinique $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	1. Monoédrique	1. Primitif	L^1	C_1	1	1
	2. Pinacoïdal	2. Central	C	$C_i = S_2$	$\bar{1}$	$\bar{2}$
Monoclinique $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90°$; $\beta \neq 90°$	3. Diédrique axial	3. Axial	L^2	C_2	2	2
	4. " sans axe	4. Planaire	P	$C_{1h} = C_3$	m	m
	5. Prismatique	5. Plan-axial	L^2PC	C_{2h}	$2/m$	$2 : m$
Rhombique $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	6. Rhombotétraédrique	6. Axial	$3L^2$	$D_2 = V$	222	$2 : 2$
	7. Rhombopyramidal	7. Planaire	L^22P	C_{2v}	mm	$2 \cdot m$
	8. Rhombobipyramidal	8. Plan-axial	$3L^23PC$	$D_{2h} = V_h$	mmm	$m \cdot 2 : m$
Tétragonal $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	9. Tétragonal pyramidal	9. Primitif	L^4	C_4	4	4
	10. " trapézoédrique	10. Axial	L^44L^2	D_4	422	$4 : 2$
	11. " bipyramidal	11. Central	L^4PC	C_{4h}	$4/m$	$4 : m$
	12. Bitétragonal pyramidal	12. Planaire	L^44P	C_{4v}	$4/mm$	$4 \cdot m$
	13. " bipyramidal	13. Plan-axial	L^44L^25PC	D_{4h}	$4/mmm$	$m \cdot 4 : m$
	14. Tétragonal tétraédrique	14. Giro-primitif	L_4^2	S_4	$\bar{4}$	$\bar{4}$
	15. " scalénoédrique	15. Giro-planaire	$L_4^22L^22P$	$D_{2d} = V_d$	$\bar{4}2m$	$\bar{4} \cdot m$

Trigonal	16. Trigonal pyramidal	16. Primitif	L^3	C_3	3	3
$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$;	17. " trapézoédrique	17. Axial	$L^3 3L^2$	D_3	32	3 : 2
$\gamma = 120°$	18. Bitrigonal pyramidal	18. Planaire	$L^3 3P$	C_{3v}	3*m*	3·*m*
Avec 3 axes	19. Rhomboédrique	19. Central	$L^3_6 C$	$C_{3i} = S_6$	$\bar{3}$	$\bar{6}$
$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	20. Bitrigonal scalénoédrique	20. Plan-axial	$L^3_6 3L^2 3PC$	D_{3d}	$\bar{3}m$	$\bar{6}\cdot m$
	21. Trigonal bipyramidal	21. Giro-primitif	$L^3 P$	C_{3h}	$\bar{6}$	3 : *m*
	22. Bitrigonal bipyramidal	22. Giro-planaire	$L^3 3L^2 4P$	D_{3h}	$\bar{6}2m$	*m*·3 : *m*
Hexagonal	23. Hexagonal pyramidal	23. Primitif	L^6	C_6	6	6
$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90°$;	24. " trapézoédrique	24. Axial	$L^6 6L^2$	D_6	62	6 : 2
$\gamma = 120°$	25. " bipyramidal	25. Central	$L^6 PC$	C_{6h}	6/*m*	6 : *m*
	26. Bihexagonal pyramidal	26. Planaire	$L^6 6P$	C_{6v}	6*mm*	6·*m*
	27. " bipyramidal	27. Plan-axial	$L^6 6L^2 7PC$	D_{6h}	6*mmm*	*m*·6 : *m*
	28. Tritétraédrique	28. Primitif	$3L^2 4L^3$	T	23	3/2
Cubique	29. Didodécaédrique	29. Central	$3L^2 4L^3_6 3PC$	T_h	*m*3	$\bar{6}/2$
$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma =$	30. Hexatétraédrique	30. Planaire	$3L^2_4 4L^3 6P$	T_d	$\bar{4}3m$	$3/\bar{4}$
90°	31. Trioctaédrique	31. Axial	$3L^4 4L^3 6L^2$	O	43	3/4
	32. Hexoctaédrique	32. Plan-axial	$3L^4 4L^3_6 6L^2 9PC$	O_h	*m*3*m*	$\bar{6}/4$

classe. Par exemple, un axe de symétrie a ordre 6, L^6, est en même temps un axe d'ordre 3 et d'ordre 2, ce que la notation n'exprime pas. Mais ce mode de notation a l'avantage de tenir compte des éléments de symétrie les plus importants. Il a aussi des qualités pédagogiques et facilite la première étude des symétries. C'est pourquoi nous avons adopté ce mode de désignation dans le présent traité.

Le deuxième groupe comprend les modes de désignation qui font intervenir seulement les éléments de symétrie de base; autrement dit, il indique un nombre minimal d'éléments dont on peut déduire ensuite tous les autres éléments. Ces désignations conviennent aux personnes déjà familiarisées avec l'étude des symétries et pouvant effectuer rapidement par la pensée toutes les opérations de symétrie et déduire ainsi les éléments équivalents. Les notations symboliques de cette sorte ont été proposées par de nombreux auteurs. Le tableau 2 nous donne les plus rationnelles d'entre elles. Elles sont souvent utilisées dans les travaux de cristallographie structurale.

Pour comprendre les formules de symétrie et les retenir facilement, il faut connaître les principes fondamentaux de leur élaboration. Nous donnerons ci-après quelques brèves indications à ce sujet.

Notations de Schoenflies

Schoenflies désigne les types à un seul axe de symétrie (L^2, L^3, etc.) par la lettre C affectée d'un indice, par exemple $C_2 = L^2$, $C_3 = L^3$, etc. La lettre C est l'initiale du mot allemand « cyklisch » qui veut dire circulaire. On a en vue l'axe de rotation de la symétrie. L'adjonction d'un plan de symétrie est représentée par une lettre placée à côté du chiffre. Si le plan est perpendiculaire à l'axe, on emploie la lettre h (horizontal), par exemple $C_{3h} = L^3P$, et si le plan est parallèle à l'axe, on emploie la lettre v (vertikal), par exemple $C_{3v} = L^33P$. La lettre D représente les types ayant seulement des axes de symétrie (du mot allemand « Diëder » — dièdre, qui n'a pas le même sens en géométrie et en cristallographie). Par exemple, D_2 s'identifie à $L^22L^2 = 3L^2$; $D_3 = L^33L^2$.

Schoenflies déduit les types de formule L^24L^25PC à partir des groupes diédriques en leurs ajoutant un plan de symétrie horizontal. On a ainsi: $D_{4h} = L^44L^25PC$.

Les types comportant des axes de symétrie composée sont représentés par la lettre S (Spiegelaxe). On a, par exemple, $S_4 = L_4^2$.

Enfin, les types qui possèdent des axes de symétrie composée et des axes d'ordre 2 perpendiculaires aux premiers sont désignés par D_{nd}. Ainsi $D_{2d} = L_4^22L^22P$; $D_{3d} = L_6^33L^23PC$. La lettre i placée en bas indique une inversion.

Pour représenter les types du système cubique, Schoenflies utilise les lettres T et O (initiales des mots Tetraëder, Octaëder) accolées suivant le besoin des lettres h et d. Exemple: $T_h = 3L^24L_6^33PC$.

Notations de A. Choubnikov

Les axes de symétrie simples sont désignés par des chiffres indiquant l'ordre de l'axe. Par exemple, 4 représente un axe d'ordre 4. Un plan de symétrie a pour symbole la lettre m, initiale du mot français « miroir ». Un miroir normal est désigné par deux points (:) ; parallèle, par un point. Par exemple, le symbole $m \cdot 3 : m$ indique que, dans le cas considéré, les éléments de symétrie de base sont un axe d'ordre 3 et 2 plans de symétrie dont l'un est perpendiculaire et l'autre parallèle à l'axe. Donc $m \cdot 3 : m = L_6^3 3L^2 4P$. Une fraction exprime que les axes se coupent sous un angle différent d'un angle droit. Ainsi $3/2 = 3L^2 4L^3$.

Placement des cristaux

Le choix de trois rangées comme axes de coordonnées I, II et III et d'une face-unité définit géométriquement le cristal. Les règles de placement des cristaux sont données ci-dessous.

La loi des caractéristiques entières permet à l'aide des notations très simples d'orienter dans l'espace chaque face du cristal. Après avoir défini la trièdre de référence, nous pouvons orienter dans l'espace une face quelconque à l'aide de trois caractéristiques numériques. Ainsi dans l'exemple de la fig. 70, la face Oa_2, Ob_3, Oc_6 est désignée par $2a : 3b : 6c$.

Ce procédé a été employé en 1818 par Weiss. En 1839 Miller a proposé un procédé beaucoup plus commode qui est actuellement d'un emploi universel : il remplaça les caractéristiques numériques de Weiss p, q et r par leurs inverses $\frac{1}{p}$, $\frac{1}{r}$, $\frac{1}{q}$. En général, on obtient trois fractions inférieures à l'unité dont les rapports réciproques peuvent toujours être exprimés par trois nombres entiers.

Ces trois nombres premiers entre eux sont appelés indices des faces. On a pris l'habitude de les désigner par h, k et l, ou encore, suivant Fédorov, par p_1, p_2 et p_3.

Le procédé de Miller est commode parce que ses indices, c'est-à-dire les inverses des segments interceptés par la face du cristal sur les trois axes de coordonnées et mesurés en longueurs unitaires, interviennent directement dans l'équation du plan. Considérons par exemple l'équation $Ax + By + Cz + D = 0$. Le terme constant D est nul, parce que, d'après la loi de la constance des angles, la translation de chaque face parallèlement à elle-même la fait passer par l'origine des coordonnées. Dans le cas considéré il faut utiliser non pas les caractéristiques numériques $2 : 3 : 6$, mais leurs inverses $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6}$, c'est-à-dire trois fractions qui sont toujours des fractions propres. Conservant leurs rapports Miller les remplace par des nombres entiers: $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = \frac{6}{2} : \frac{6}{3} : \frac{6}{6} = 3 : 2 : 1$. Ces trois chiffres

placés entre les parenthèses sont les indices de la face considérée et constituent sa notation (321). Dans ce procédé on supprime habituellement le signe de l'opération du rapport (:).

On voit ainsi que *la notation d'une face est l'ensemble de trois les plus petits nombres inversement proportionnels aux caractéristiques numériques de la face considérée.*

Lorsque la face coupe l'axe des coordonnées négatif, on marque du signe moins l'indice correspondant, exemple (321), si la face coupe l'axe *II* à gauche de l'origine des coordonnées. Si la face est parallèle à un ou à deux axes de coordonnées, les paramètres de Weiss, correspondant à ces axes, deviennent infinis. Puisque $\frac{1}{\infty} = 0$, dans les notations de Miller l'indice 0 indique que la face est parallèle à l'axe correspondant.

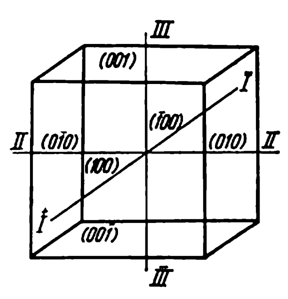


Fig. 74. Notations des faces d'un cube

Prenons pour exemple les notations des 6 faces d'un cube (fig. 74). Les axes *I*, *II* et *III* sont les trois directions des arêtes qui sont perpendiculaires entre elles. On a : $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Dans un réseau cubique la face unitaire doit correspondre au plan diagonal qui est perpendiculaire à l'axe d'ordre 3. Le rapport des unités axiales sera donc $a = b = c$. Si nous plaçons l'origine des coordonnées au centre du cube, nous obtenons les notations suivantes des faces du cube : (100) pour la face avant, ($\bar{1}00$) pour la face arrière, (010) pour la face de droite, ($0\bar{1}0$) pour la face de gauche, (001) pour la face supérieure et ($00\bar{1}$) pour la face inférieure.

Placement des cristaux dans divers systèmes cristallins

De ce qui précède il découle que les notations d'une face dépendent de la définition géométrique du cristal. Si nous prenons pour axes de coordonnées *I*, *II* et *III* d'autres directions que celles choisies précédemment et si la face unitaire est une autre face quelconque coupant de même les trois axes cristallographiques, nous aurons des notations différentes pour toutes les faces du cristal. Le choix des axes de coordonnées et de la face unitaire doit donc satisfaire à des règles précises. Un cristal doit être défini géométriquement une fois pour toutes pour une espèce donnée.

Les règles permettant de définir géométriquement le cristal ont été élaborées par le prof. E. Fédorov et par T. Barker. Nous les énoncerons dans le chapitre huit. Ici nous nous limiterons à présenter des règles simples. Ces règles ne déterminent pas toujours un place-

ment unique du cristal, mais elles sont d'un emploi commode et ont reçu actuellement une large application.

Il est naturel de choisir pour axes de coordonnées les directions dépendant de la symétrie du cristal. Ces directions sont : 1) les axes de symétrie, 2) les normales aux plans de symétrie. Il en résulte qu'il est d'autant plus difficile d'obtenir un placement unique pour un cristal que le nombre d'éléments de symétrie de ce cristal est plus petit. Le choix d'un système de placement doit satisfaire aux deux règles générales suivantes :

1) les axes de coordonnées doivent former des angles α, β et γ égaux ou autant que possible voisins de 90° ;

2) la face unitaire doit intercepter sur les axes *I*, *II* et *III* des segments de valeurs numériques très voisines lorsqu'on a $a \neq b \neq c$.

Si aucune des faces du cristal ne coupe les trois axes cristallographiques, on choisit deux faces chacune coupant deux des axes, ainsi une face coupera l'axe *I* (*X*) et l'axe *II* (*Y*), et l'autre face coupera les axes *II* (*Y*) et *III* (*Z*). La première face permet de définir le rapport $a:b$ et la deuxième le rapport $b:c$. Ces faces ont pour notation (110) et (011) et sont appelées faces b i u n i t a i r e s.

S'il n'existe qu'une seule face, il est impossible dans ces conditions de définir le rapport des longueurs unitaires.

Nous étudierons maintenant les placements des cristaux dans divers systèmes cristallins et pour quelques types de symétrie.

Système cubique. Toutes les classes de ce système de symétrie possèdent trois axes perpendiculaires entre eux : $3L^4$ ou $3L^2$. On peut toujours prendre ces axes pour axes de coordonnées *I*, *II* et *III*. Il est indifférent lequel de ces axes est orienté verticalement, vers la gauche et vers l'observateur, puisqu'une rotation autour de l'axe L^3 fait permuter les positions de ces axes. On a donc $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Dans le système cubique la face unitaire doit intercepter des segments égaux sur les trois axes, car on doit satisfaire à la condition $a = b = c$. Les faces de l'octaèdre et du tétraèdre sont justement les faces recherchées. Il est évident que dans un système cubique le placement ne peut être qu'unique.

Système tétragonal. Dans toutes les classes de ce système il existe un axe d'ordre supérieur : L^4 ou L_4^2. En outre, la plupart des classes possèdent des axes d'ordre 2 qui sont perpendiculaires à l'axe d'ordre 4 et des miroirs contenant l'axe quaternaire. L'axe d'ordre supérieur est toujours choisi comme axe de coordonnées vertical (*III*), et les deux axes L^2 qui lui sont perpendiculaires, comme axes *I*, *II* (fig. 75). Si ces derniers axes sont absents, on les remplace par les normales à deux plans perpendiculaires entre eux et se coupant sur l'axe *III*. Si ces plans n'existent pas (classes L^4, L^4PC et L_4^2), les axes *I* et *II* sont deux arêtes perpendiculaires entre elles, perpendiculaires à l'axe d'ordre 4 et satisfaisant à la condition $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

La face unitaire n'a pas l'orientation bien déterminée de système cubique. Comme on a $a = b \neq c$, la projection de la face unitaire doit se trouver sur la bissectrice de l'angle des axes *I* et *II*, c'est-à-dire de l'angle γ. On choisit la face dont la projection est aussi voisine que possible de l'orientation correspondante (111) du système cubique, c'est-à-dire de la trace de la projection de l'axe L^3. On a indiqué plus haut que la face unitaire est le plan diagonal du parallélépipède caractéristique du réseau. Aussi, lorsqu'il est possible de déterminer par les rayons X la forme et les dimensions de ce parallélépipède, l'équivoque est levée dans le choix de la face unitaire.

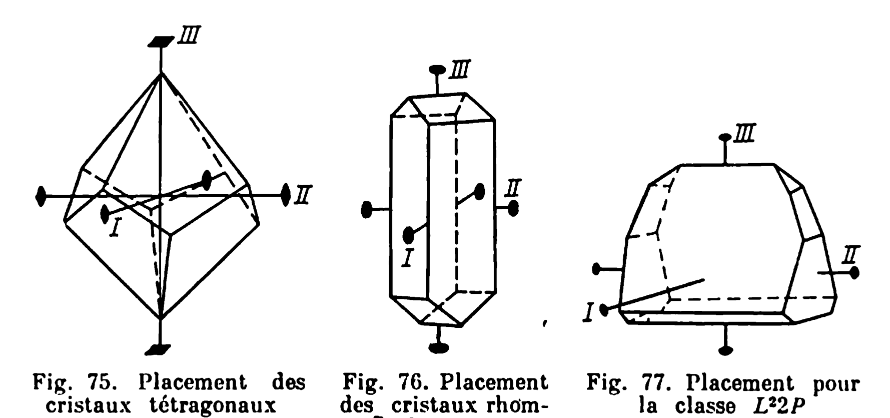


Fig. 75. Placement des cristaux tétragonaux

Fig. 76. Placement des cristaux rhombiques

Fig. 77. Placement pour la classe $L^2 2P$

Système rhombique. Deux des trois classes de ce système possèdent trois axes d'ordre 2 qui sont perpendiculaires entre eux. Ces axes sont pris comme axes de coordonnées *I*, *II* et *III* (fig. 76). Dans la troisième classe, $L^2 2P$, l'axe vertical (*III*) est l'axe d'ordre 2, et les normales à $2P$ sont respectivement les axes *I* et *II* (fig. 77). On choisit comme face unitaire la face oblique dont la projection se rapproche le plus du centre du triangle sphérique formé sur la projection par les traces des axes de coordonnées.

Système monoclinique. Le nombre de symétries pouvant servir au choix d'éléments de référence est très réduit. Les classes de ce système possèdent un axe d'ordre 2 ou un miroir *P*. L'axe L^2 ou bien la normale à *P* sont toujours utilisés comme axe horizontal *II*. Les deux autres axes de coordonnées suivent d'habitude les directions des arêtes de deux zones de plans réticulaires. On choisit ces directions de manière à satisfaire aux conditions $\alpha = \gamma = 90°$ et $\beta \neq$ $\neq 90°$.

Les traces de la direction parallèle aux arêtes de la zone des plans réticulaires se trouvent sur la projection aux pôles du grand cercle portant les pôles des faces de la zone considérée. L'axe *III* est toujours vertical. Il en résulte que la trace de son demi-axe positif doit

se trouver au centre du cercle de base de la projection. La trace de l'axe I doit se trouver sur le grand cercle méridien, c'est-à-dire sur le diamètre vertical du cercle de base, en un point situé à une distance angulaire du centre toujours différente de 90°, mais qui en est très proche. Deux cas sont possibles:

1. Si $\beta > 90°$, le demi-axe I positif ressort dans la partie inférieure de la sphère, c'est-à-dire au-dessus du plan de projection. Dans la partie supérieure se trouve le point diamétralement opposé, c'est-à-dire la trace du demi-axe négatif dont la distance angulaire à l'axe III est $180° - \beta$ (fig. 78).

2. Si $\beta < 90°$, l'extrémité positive de l'axe I se trouve dans l'hémisphère supérieur et l'extrémité négative dans l'hémisphère inférieur.

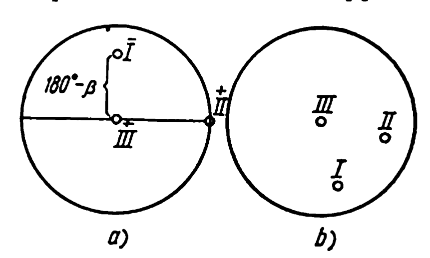


Fig. 78. Placement de cristaux: *a*) système monoclinique avec $\beta > 90°$; *b*) système triclinique

La face unitaire est choisie de manière que son pôle soit le plus rapproché du centre du triangle sphérique $I - II - III$.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que dans certains ouvrages ou études de minéralogie les angles α, β, γ ne sont pas toujours comptés entre les extrémités des axes cristallographiques ayant même signe. Dans le système monoclinique, par exemple, l'angle β est souvent compté non pas entre $\overset{+}{X}$ et $\overset{+}{Y}$, mais entre $\overline{X}$ et $\overline{Y}$. Pour obtenir la valeur correcte de β il faut retrancher de 180° la valeur mesurée.

Système triclinique. Ce système ne possède aucun élément de symétrie permettant de définir une direction de référence (classes L^1 et C). Les axes de coordonnées sont les directions des arêtes de trois zones cristallines, et les angles α, β et γ, qui ne sont pas droits et sont inégaux, doivent tout de même être aussi voisins que possible de l'angle droit. L'axe III est toujours projeté au centre, parce que la zone correspondante qui est verticale coïncide avec le cercle du plan de projection. Si les angles α, β et γ sont inférieurs à 90°, les extrémités positives des axes I et II sortent respectivement dans les parties inférieure et droite du cercle de base. Si α et β sont supérieurs à 90°, on se sert des traces des extrémités négatives des axes correspondants ayant une position diamétralement opposée.

Systèmes trigonal et hexagonal. Ces systèmes occupent une place particulière au point de vue du placement. On utilise dans ce cas non pas trois mais quatre directions d'axes de coordonnées. Ceci résulte de ce que, si l'on adopte un placement avec trois axes, les faces d'une même forme simple peuvent acquérir des indices variant dans la formule non seulement par le signe et la position, mais aussi

par leur valeur, ce qui est extrêmement incommode. On a dans ces systèmes cristallins $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

L'axe vertical, désigné ici par *IV* ou par *Z*, est toujours l'axe d'ordre supérieur qui est unique dans chaque classe. Les trois autres axes, qu'on désigne par *I*, *II* et *III* ou par *X*, *Y* et *U*, sont trois axes d'ordre 2. Si ces axes n'existent pas, on choisit les normales à des miroirs verticaux ou les directions de trois arêtes correspondantes. L'orientation des axes est indiquée sur les figures 79 et 80. L'axe *II* est toujours dirigé de la droite vers la gauche. Les axes *I* et *III* sont dirigés vers l'observateur; l'axe *I* vers la gauche et l'axe *III* vers la droite. Les directions positives et négatives sont alternées (fig. 79) et les traces de deux directions d'axes voisins sur le cercle de base ont des signes contraires.

Dans le placement avec 4 axes la face unitaire a une notation non habituelle (111). Pour les systèmes trigonal et hexagonal on a $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$, et les axes *I*, *II* et *III* sont dans

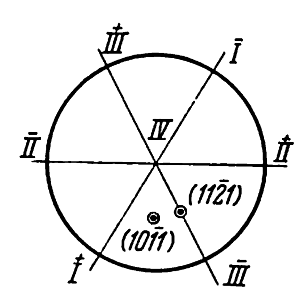


Fig. 79. Placement des cristaux hexagonaux

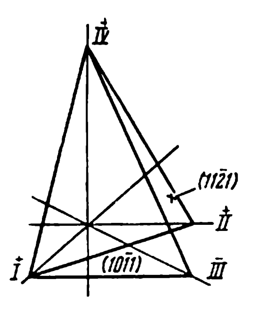


Fig. 80. Variantes de faces unitaires dans le système hexagonal

un même plan. La face unitaire ne peut donc pas couper les trois axes à une même distance de l'origine des coordonnées. Elle peut intercepter des segments égaux, soit sur deux axes voisins (*I* et *III*), soit sur deux axes alternants (*I* et *II*, cf. fig. 80). Dans le premier cas, la face unitaire est parallèle au troisième axe horizontal *II* et elle a pour notation (10$\bar{1}$1); dans le deuxième cas, elle coupe le troisième axe *III* à une distance deux fois plus courte, et sa notation devient (11$\bar{2}$1).

Un théorème très important pour la disposition des cristaux dans les systèmes considérés peut s'énoncer ainsi: *la somme des indices correspondant aux axes horizontaux est toujours nulle.* $p_1 + p_2 + p_3 = 0$. On démontre ce théorème de la façon suivante.

Sur la fig. 81 trois axes cristallographiques *I* (*X*), *II* (*Y*) et *III* (*U*) sont contenus dans un plan. Les directions positives et négatives sur ces axes sont marquées des signes + et —. L'axe *IV* (*Z*)

perpendiculaire au plan de la figure le coupe en O. Une face quelconque MM' coupe les trois axes horizontaux. Elle peut être parallèle ou oblique à l'axe IV (Z). Menons la droite $M'K$ parallèle à l'axe III (U). Soit p_1, p_2 et p_3 les segments interceptés par la face MM'

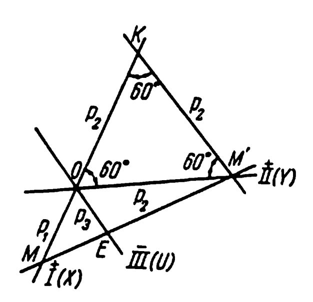


Fig. 81. Théorème de la somme des indices

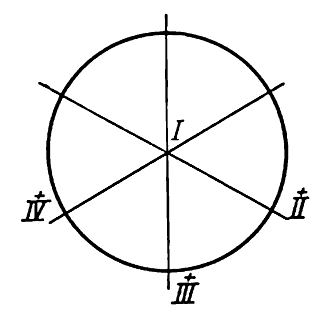


Fig. 82. Placement des cristaux hexagonaux d'après Fédorov

sur les trois axes horizontaux. Le triangle $OM'K$ est équilatéral, car ses trois angles sont égaux à 60°. De la figure on déduit que

$$\frac{p_1+p_2}{p_2}=\frac{p_1}{p_3}.$$

Divisons les deux membres de cette égalité par p_1:

$$\frac{p_1+p_2}{p_1 \cdot p_2}=\frac{1}{p_3}.$$

Nous en tirons:

$$\frac{p_1}{p_1 \cdot p_2}+\frac{p_2}{p_1 \cdot p_2}=\frac{1}{p_3}.$$

Après simplification nous obtenons:

$$\frac{1}{p_2}+\frac{1}{p_1}=\frac{1}{p_3}.$$

Comme les indices sont les inverses des caractéristiques numériques, nous obtenons:

$$i+h=k,$$

avec:

$$h=\frac{1}{p_1},$$

$$i=\frac{1}{p_2}$$

$$k=\frac{1}{p_3}$$

ou encore:

$$n+i-k=0^*.$$

* Cette démonstration très simple et commode a été proposée par l'académicien N. Bélov.

Tableau 3

Mode de placement des cristaux

Systèmes et constantes correspondantes	Formule de la symétrie	Axes de coordonnées	Systèmes et constantes correspondantes	Formule de la symétrie	Axes de coordonnées
Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ Toutes les constantes sont connues	$3L^4 4L^3_6 6L^2 PC$ $3L^4 4L^3 6L^2$	X, Y et $Z - 3L^4$	Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$ Trois constantes sont à calculer $a : b : c$; angle β	$L^2 PC$ L^2	$Y - L^2$, X et Z — directions de 2 arêtes perpendiculaires à L^2
	$3L^2_4 4L^3 6P$	X, Y et $Z - 3L^2_4$		P	Y perpendiculaire à P, X et Z — directions de 2 arêtes perpendiculaires à Y
	$3L^2 4L^3_6 3PC$ $3L^2 4L^3$	X, Y et $Z - 3L^2$	Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$ 5 constantes sont à calculer $a : b : c$; angles : α, β, γ	C L *	X, Y et Z — directions des arêtes de 3 zones cristallines
Tétragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ Une constante est à calculer $a : c$	$L^4 4L^2 5PC$ $L^4 4L^2$	$Z - L^4$, X et $Y - 2L^2$	Hexagonal * $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ Une constante à calculer $a : c$	$L^6 6L^2 7PC$ $L^6 6L^2$	$Z - L^6$, X, Y et $U - 3L^2$
	$L^4 4P$	$Z - L^4$, X et Y — perpendiculaires à $2P$		$L^6 6P$	$Z - L^6$, X, Y et U — perpendiculaires à $3P$

Tétragonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=$ $=90°$ Une constante est à calculer $a:c$	L^4PC L^4	$Z-L^4$, X et Y—directions de 2 arêtes perpendiculaires à L^4
	$L_4^2 2L^2 2P$	$Z-L_4^2$, X et $Y-2L^2$
	L_4^2	$Z-L_4^2$, X et Y—directions de 2 arêtes perpendiculaires à L_4^2
Rhombique $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=$ $=90°$ Deux constantes à calculer $a:b:c$	$3L^2 3PC$ $3L^2$	X, Y et $Z=3L^2$
	$L^2 2P$	$Z=L^2$, X et Y—perpendiculaires à $2P$
Hexagonal * $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$ Une constante à calculer $a:c$	L^6PC L^6	$Z-L^6$, X, Y et Z—directions de 3 arêtes perpendiculaires à L^6
	$L^3 3L^2 4P$	$Z-L^3$, X, Y et $U-3L^2$
	L^3P	$Z-L^3$, X, Y et U—directions de 3 arêtes perpendiculaires à L^3
Trigonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$ Une constante à calculer $a:c$ ou l'angle α dans le schéma Miller	$L_6^3 3L^2 3PC$ $L^3 3L^2$	$Z=L_6^3$ $Z=L^3$ } X, Y et $U=3L^2$
	$L^3 3P$	$Z-L^3$, X, Y et U—perpendiculaires à $3P$ ou parallèles à $3P$ et perpendiculaires à L^3
	L_6^3C L^3	$Z-L_6^3$ ou L^3, X, Y et U—directions de 3 arêtes perpendiculaires à L_6^3 ou à L^3

* Les systèmes hexagonal et trigonal ont quatre axes de référence; l'ordre des indices est le suivant: 1, 2, 3 — X, Y, U; 4 — 2.

Comme k est l'indice correspondant au sens négatif de l'axe *III* (*U*), il faut l'affecter du signe moins. En le faisant passer dans le premier membre, nous obtenons :

$$h + i + k = 0.$$

Le placement que nous avons défini porte le nom de Bravais qui en est l'auteur. Il existe d'autres modes de placement, nous en décrirons quelques-uns.

1. Placement de Fédorov. Le nombre d'axes est le même que chez Bravais, mais leur orientation et leurs signes sont différents. L'axe $\overset{+}{I}$ est l'axe vertical, et l'axe $\overset{+}{III}$ est dirigé vers l'observateur. L'axe $\overset{+}{II}$ est disposé à 60° sur la droite de ce dernier, et l'axe $\overset{+}{IV}$ à 60° sur la gauche (fig. 82).

2. Placement de Miller. A la différence des précédents, ce schéma a trois axes de coordonnées. Ils sont définis par les intersections de trois faces également inclinées par rapport à l'axe d'ordre supérieur

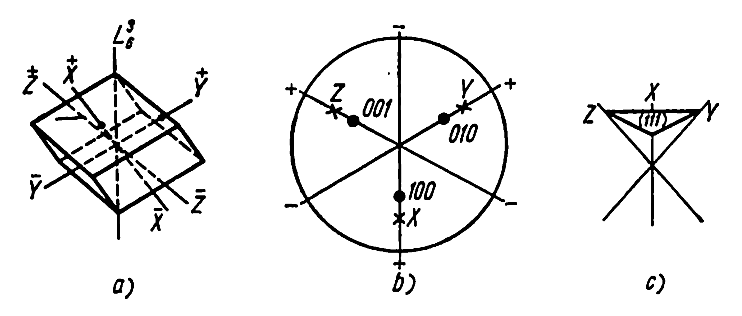


Fig. 83. Placement des cristaux hexagonaux de Miller: *a*) orientation des axes dans l'espace ; *b*) projection des axes ; *c*) orientation de la face unitaire

(fig. 83). Dans ce cas, les relations entre les constantes ne sont pas les mêmes que dans le tableau 3: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$. La face unitaire a également une autre orientation. Comme tous les angles entre les axes de coordonnées sont égaux entre eux, il suffit de connaître l'un d'eux que nous représenterons par α.

Certains auteurs utilisent ce schéma pour le système trigonal, parfois appelé rhomboédrique. Les notations à trois membres de ce schéma sont définies par rapport aux notations à quatre membres de la façon suivante.

Si (*hikl*) est la notation d'une face dans le schéma de Bravais et si (*pqr*) est la notation de la même face dans le schéma de Miller, on a :

$$p : q : r = (h - k + l) : (i - h + l) : (k - i + l)$$

et

$$h : i : k : l = (p-q) : (q-r) : (r-p) : (p+q+r).$$

Le système de désignation des faces et arêtes cristallines par des notations à 3 ou 4 indices, proposé par Miller, est le plus commode de tous.

Il existe d'autres désignations qu'on rencontre dans certains ouvrages de cristallographie et de minéralogie. Afin de faciliter ces

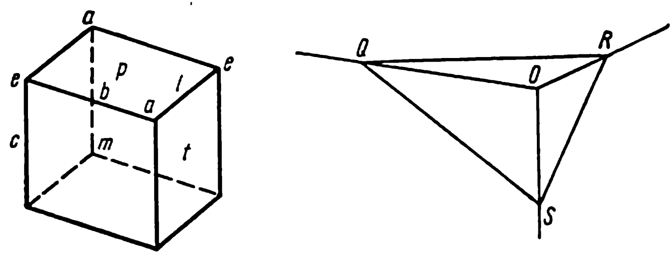


Fig. 84. Notations symboliques des faces, angles et arêtes d'après Haüy

changements de notation nous donnons ci-joint des tableaux comparatifs. Il a été jugé suffisant de ne présenter que les tableaux des systèmes cubique et hexagonal.

Les indications suivantes permettront de comprendre la genèse et l'utilité des diverses notations.

Notations de A. Lévy. C'est Haüy qui en a eu la première idée. Lévy et Des Cloizeaux n'ont que développé et perfectionné ce procédé de désignation.

Le parallélépipède primitif d'un réseau quelconque est limité par trois couples de faces. On désigne ces faces par trois lettres qui se trouvent dans le mot « primitif »: *p*, *m*, *t*. On désigne les quatre angles par les voyelles *a*, *e*, *i*, *o* et les six arêtes par les consonnes *b*, *c*, *d*, *f*, *q*, *h* (fig. 84). Pour désigner les faces des diverses formes simples du système cubique on procède ainsi. Les axes de coordonnées OX, OY, OZ (fig. 85) sont définis par trois arêtes du cube (*b*) perpendiculaires entre elles. Une face quelconque QRS intercepte sur ces arêtes des segments inégaux, OQ, OR, OS, que l'on désigne par $\frac{1}{q}$, $\frac{1}{r}$, $\frac{1}{s}$. Si nous avons, par exemple, un hexoctaèdre {125}, la méthode Lévy nous donnera les notations b^1, $b^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{5}}$.

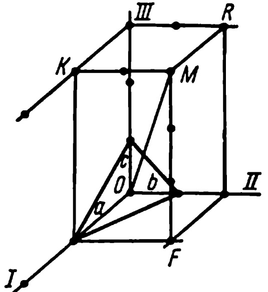


Fig. 85. Notation de l'arête

Weiss, lui, désigne les faces à l'aide des caractéristiques numériques (cf. tableau 4). Si la forme primitive (face unitaire) est défi-

Tableau 4

Notations symboliques des formes de la classe hexoctaédrique du système cubique suivant divers auteurs

Forme cristalline	Miller	Lévy	Naumann	Weiss–Rozé		Goldschmidt	Notes
Cube	{100}	P	$\infty 0 \infty$	$a:\infty a:\infty a$	a	0	
Octaèdre	{111}	a^1	0	$a:a:a$	0	1	
Rhombododécaèdre	{110}	b^1	$\infty 0$	$a:a\infty a$	d	∞	
Tétrahexaèdre	{qro}	$b^{\frac{q}{r}}$	$\infty 0^{\frac{q}{r}}$	$a:\frac{r}{q}a:\infty a$	$\frac{r}{q}d$		$q>r$ *
»	{320}	$b^{\frac{3}{2}}$	$\infty 0^{\frac{3}{2}}$	$a:\frac{2}{3}a:\infty a$	$\frac{2}{3}d$	$\infty\frac{2}{3}$	
»	{310}	b^3	$\infty 03$	$a:\frac{1}{3}a:\infty a$	$\frac{1}{3}d$	3∞	
»	{210}	b^2	$\infty 02$	$a:\frac{1}{2}a\infty a$	$\frac{1}{2}d$	2∞	
Tétragone-trioctaèdre	{qrr}	$a^{\frac{q}{r}}$	$\frac{q}{r}0\frac{q}{r}$	$a:a:\frac{r}{q}a$	$\frac{r}{q}0$	$\frac{q}{r}1$	$q>r$ *
»	{322}	$a^{\frac{3}{2}}$	$\frac{3}{2}0\frac{3}{2}$	$a:a:\frac{2}{3}a$	$\frac{2}{3}0$	$\frac{3}{2}1$	
»	{311}	a^3	303	$a:a:\frac{1}{3}a$	$\frac{1}{3}0$	31	
»	{211}	a^2	202	$a:a:\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}0$	21	
Trigone-trioctaèdre	{qqr}	$a^{\frac{r}{q}}$	$\frac{q}{r}0$	$a:\frac{r}{q}a:\frac{r}{q}a$	$\frac{q}{r}0$	$\frac{q}{r}$	$q>r$ *
»	{332}	$a^{\frac{2}{3}}$	$\frac{3}{2}0$	$a:\frac{2}{3}a:\frac{2}{3}a$	$\frac{3}{2}0$	$\frac{3}{2}$	
»	{331}	$a^{\frac{1}{3}}$	30	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{3}a$	30	3	
»	{221}	$a^{\frac{1}{2}}$	20	$a:\frac{1}{2}a:\frac{1}{2}a$	20	2	
Hexoctaèdre	{qrs}	$b^{\frac{1}{s}}\ b^{\frac{1}{r}}\ b^{\frac{1}{q}}$	$\frac{q}{s}0\frac{q}{r}$	$a:\frac{s}{r}a:\frac{s}{q}a$		$\frac{q}{s}\frac{r}{s}$	$q>r>S$ *
»	{432}	$b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{3}}\ b^{\frac{1}{4}}$	$20\frac{4}{3}$	$a:\frac{2}{3}a:\frac{1}{2}a$		$2\frac{3}{2}$	
»	{431}	$b^1 b^{\frac{1}{3}}\ b^{\frac{1}{4}}$	$40\frac{4}{3}$	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{4}a$		43	
»	{421}	$b^1 b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{4}}$	402	$a:\frac{1}{2}a:\frac{1}{4}a$		42	
»	{321}	$b^1 b^{\frac{1}{2}}\ b^{\frac{1}{3}}$	$30\frac{3}{2}$	$a:\frac{1}{2}a:\frac{1}{3}a$		32	

* Les astérisques indiquent que les inégalités concernent les désignations de la première colonne (notations de Miller).

Tableau 5

Notations symboliques des formes simples de la classe bipyramidale-bihexagonale du système hexagonal, suivant divers auteurs*

Forme cristalline	Bravais	Lévy	Naumann	Weiss–Roze		Goldschmidt
Pinacoïde	$\{0001\}$	p	$0P$	$\infty a:\infty a:\infty a:c$	c	0
Prisme hexag. 2e forme	$\{10\bar{1}0\}$	m	∞P	$a:a:\infty a:\infty c$	g	$\infty 0$
Prisme hexag. 1re forme	$\{11\bar{2}0\}$	hL *	$\infty P2$	$2a:a:2a:\infty c$	a	∞
Prisme bihexagonal	$\{qri0\}$	$h^{\frac{q}{r}}$	$\infty P\frac{i}{q}$	$a:\frac{r}{i}a:\frac{r}{q}a:\infty c$	$\frac{r}{i}q$	
»	$\{21\bar{3}0\}$	h^2	$\infty P\frac{3}{2}$	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{2}a:\infty c$	$\frac{1}{3}g$	2∞
»	$\{31\bar{4}0\}$	h^3	$\infty P\frac{4}{3}$	$a:\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}a:\infty c$	$\frac{1}{4}g$	3∞
»	$\{32\bar{5}0\}$	$h^{\frac{2}{3}}$	$\infty P\frac{5}{3}$	$a:\frac{2}{5}a:\frac{2}{3}a:\infty c$	$\frac{2}{5}g$	$\frac{3}{2}\infty$
Bipyram. hexag. 2e forme	$\{q0\bar{q}s\}$	$b^{\frac{s}{q}}$	$\frac{q}{s}P$	$a:a\infty a:\frac{q}{s}c$	$\frac{q}{s}r$	
	$\{10\bar{1}1\}$	b^1	P	$a:a:\infty a:c$	r	10
	$\{10\bar{1}2\}$	b^2	$\frac{1}{2}P$	$a:a:\infty a:\frac{1}{2}c$	$\frac{1}{2}r$	$\frac{1}{2}0$
	$\{20\bar{2}1\}$	$b^{\frac{1}{2}}$	$2P$	$a:a:\infty a:2c$	$2r$	20
Bipyram. hexag. 1re forme	$\{qq\bar{2q}s\}$	$a^{\frac{s}{q}}$	$\frac{2q}{s}P2$	$2a:a:2a:\frac{2q}{s}c$	$\frac{2}{s}qd$	
	$\{11\bar{2}1\}$	a^1	$2P2$	$2a:a:2a:2c$	$2d$	1
	$\{11\bar{2}2\}$	a^2	$P2$	$2a:a:2a:c$	d	$\frac{1}{2}$
	$\{22\bar{4}1\}$	$a^{\frac{1}{2}}$	$4P2$	$2a:a:2:a:4c$	$4d$	42
Bipyramide bihexag.	$\{pr\bar{i}s\}$	$b^{\frac{1}{r}}b^{\frac{1}{q}}h^{\frac{1}{s}}$	$\frac{i}{s}P\frac{i}{q}$	$a:\frac{r}{i}a:\frac{r}{q}a:\frac{r}{s}c$	—	
	$\{21\bar{3}3\}$	$b^1b^{\frac{1}{2}}h^{\frac{1}{3}}$	$P\frac{3}{2}$	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{2}a:\frac{1}{3}c$	—	$\frac{2}{3}\frac{1}{3}$
	$\{21\bar{3}2\}$	$a^{\frac{1}{2}}$	$\frac{3}{r}P\frac{3}{r}$	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{2}a:\frac{1}{2}c$	—	$1\frac{1}{2}$
	$\{21\bar{3}1\}$	a_2	$3P\frac{3}{2}$	$a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{2}a:c$	—	21
	$\{31\bar{4}3\}$	$a\frac{1}{3}$	$\frac{4}{3}P\frac{4}{3}$	$a:\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{3}c$	—	$1\frac{1}{3}$
	$\{21\bar{4}2\}$	$b^1b^{\frac{1}{3}}h^{\frac{1}{2}}$	$2P\frac{4}{3}$	$a:\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}a:\frac{1}{2}c$	—	$\frac{3}{2}\frac{1}{2}$

(Suite)

Forme cristalline	Bravais	Lévy	Naumann	Weiss—Roze		Goldschmidt
Bipyramide bihexag.	$\{31\bar{4}1\}$	a_3	$4P\frac{4}{3}$	$a:\frac{1}{4}a:\frac{1}{3}a:c$	—	31
	$\{32\bar{5}3\}$	$a^{\frac{2}{3}}$	$\frac{5}{3}P\frac{5}{3}$	$a:\frac{2}{5}a:\frac{2}{3}a:\frac{2}{3}c$	—	$1\frac{2}{3}$
	$\{32\bar{5}2\}$	$a^{\frac{3}{2}}$	$\frac{5}{2}P\frac{5}{3}$	$a:\frac{2}{5}a:\frac{2}{3}a:c$	—	$\frac{3}{2}1$
	$\{32\bar{5}1\}$	$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{3}}L^{1}$	$5P\frac{5}{3}$	$a:\frac{2}{5}a:\frac{2}{3}a:2c$	—	32

* Les notations de Miller ne sont pas données, car il utilise 3 axes de référence pour le placement des cristaux hexagonaux.

nie par $(a:b:c)$, tout autre face sera définie par $(a:nb:mc)$, ou bien par $(na:b:mc)$. Les nombres m et n sont les caractéristiques numériques. G. Roze a proposé d'écrire les notations de Weiss en exprimant les paramètres des segments de la forme primitive par des fractions ayant l'unité pour numérateur, par exemple:

$$\left(\frac{1}{mn}a:\frac{1}{m}b:\frac{1}{n}c\right)$$

ou

$$\left(\frac{1}{m}a:\frac{1}{mn}b:\frac{1}{n}c\right).$$

Dans les notations proposées par K. Naumann on désigne la forme primitive par la lettre P (pyramide), toutefois dans le système cubique c'est la lettre O (octaèdre) qui est choisie. Puis on adjoint à ces lettres les paramètres déjà nommés m et n, si ceux-ci sont différents de l'unité. On a ainsi mOn, mPn, ∞On. Ces notations sont seulement applicables aux formes de la classe cristalline qui dans le système considéré possèdent le degré de symétrie le plus élevé (holoédrie). Pour désigner les classes de formes cristallines dont le degré de symétrie est moins élevé (hémiédrie, tétratoédrie et hémimorphie) Naumann emploie les notations $\frac{mOn}{2}$ ou $\frac{mOn}{4}$ avec indications du type de symétrie correspondant à ces formes.

Les notations de V. Goldschmidt diffèrent profondément de celles des autres auteurs. Au lieu des trois paramètres de Weiss ou des indices de Miller, les notations de Goldschmidt comprennent seulement deux chiffres et même parfois un seul chiffre. Le principe de cette désignation des faces est le suivant.

On divise les trois indices de la notation de Miller par le troisième indice, c'est-à-dire par l'indice se rapportant à l'axe vertical Z. On

obtient ainsi 3 fractions dont la dernière, toujours égale à l'unité, est omise.

Les deux fractions restantes liées aux axes X et Y constituent la notation de Goldschmidt. Si ces fractions sont égales, on n'écrit qu'une seule fraction.

Donnons quelques exemples du passage des notations de Miller aux notations de Goldschmidt.

1. Notation de Miller (233) $\rightarrow \frac{2}{3} : \frac{3}{3} : \frac{3}{3} \rightarrow \frac{2}{3} 1$.

2. Notation de Miller (112) $\rightarrow \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : 1 \rightarrow \frac{1}{2}$.

Passage des notations de Goldschmidt aux notations de Miller.

1. Notation de Goldschmidt $\frac{2}{3} 1 \rightarrow \frac{2}{3} : 1 : 1$.

En multipliant par 3, nous obtenons $\frac{2 \cdot 3}{3} : 3 : 3 = (233)$ qui est la notation de Miller.

2. Notation de Goldschmidt $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : 1$; en multipliant par 2, nous obtenons $\frac{2}{2} : \frac{2}{2} : 2 = (112)$ qui est la notation de Miller.

La méthode de Goldschmidt ne simplifie pas, mais complique au contraire les notations de Miller qui sont extrêmement simples et claires.

Chapitre VII

*

LOI DES ZONES CRISTALLINES. RELATION ENTRE LES NOTATIONS DES FACES ET DES ARÊTES

Dans le chapitre premier nous avons indiqué qu'*une zone cristalline est l'ensemble des faces se coupant suivant des arêtes parallèles. L'axe de la zone est la droite parallèle aux arêtes et passant par l'origine des coordonnées.* Dans une projection stéréographique les pôles de toutes les faces d'une zone se trouvent sur un grand cercle, et les pôles de ce grand cercle sont sur l'axe de la zone.

Une zone est dite primaire ou complète si toutes les faces qui la forment se coupent sur des arêtes vraies. La zone est dite secondaire ou incomplète s'il faut prolonger certaines de ses faces pour qu'elles se coupent sur des arêtes. Ces arêtes n'existent pas dans la réalité, mais elles peuvent apparaître si le cristal avait suivi un autre développement.

En adoptant le réseau tridimensionnel comme canevas de la structure du cristal, nous pouvons montrer que:

a) toute droite passant par deux nœuds quelconques du réseau est une direction d'une arête du cristal;

b) tout plan passant par trois nœuds qui ne sont pas sur une même droite est une face possible du cristal.

Les deux propositions suivantes sont connues en cristallographie sous le nom de loi des zones de plans réticulaires.

1. *Tout plan parallèle à deux arêtes réelles ou possibles du cristal est une face réelle ou possible de ce cristal.*

2. *Toute direction parallèle à l'intersection de deux faces réelles ou possibles du cristal est une arête réelle ou possible de ce cristal.*

Dans le placement adopté pour une espèce cristalline donnée la direction d'une arête est définie par trois nombres entiers ou quatre nombres entiers (système hexagonal) qui sont appelés les indices de cette arête. Nous les désignerons par les lettres r_1, r_2 et r_3.

Une arête quelconque peut glisser parallèlement à elle-même et être amenée à passer par l'origine des coordonnées. Les coordonnées

d'un nœud quelconque situé sur cette arête passant par l'origine définissent son orientation sans ambiguïté. La notation d'une arête est donc caractérisée par trois indices que l'on insère entre les crochets. On obtient la notation de l'arête en simplifiant les coordonnées d'un nœud par leurs facteurs communs, ou en prenant les indices du nœud le plus rapproché de l'origine des coordonnées. Les indices des arêtes diffèrent de ceux des faces en ce qu'ils sont égaux aux caractéristiques numériques et non à leurs inverses.

Sur la fig. 85 est représentée une arête dont la notation est [123]. A partir du nœud M (le premier de la rangée à partir de l'origine des coordonnées) on a mené trois rangées MK, MF et MR qui sont parallèles aux axes cristallographiques. Leurs intersections avec les plans de coordonnées $I - III$, $I - II$ et $II - III$ déterminent les réseaux plans. La position d'un point est définie par un nombre entier de distances nodales sur les rangées correspondantes. Ainsi sur la fig. 85 la rangée OM est définie par la notation [123].

D'une façon générale, si l'on représente les coordonnées d'un nœud quelconque d'une arête par X, Y et Z et si l'on mesure ces coordonnées à l'aide des distances nodales des rangées qui constituent les axes des coordonnées I, II et III, on obtient:

$$r_1 : r_2 : r_3 = \frac{X}{a} : \frac{Y}{b} : \frac{Z}{c} .$$

Dans l'exemple donné, on a:

$$r_1 : r_2 : r_3 = \frac{MR}{a} : \frac{MK}{b} : \frac{MF}{c} = 1 : 2 : 3.$$

Les notations de toutes les arêtes parallèles sont identiques. Ce sont les notations des axes des zones correspondantes. Il faut remarquer que la position d'une arête donnée peut être définie par deux notations ayant les mêmes indices disposés dans le même ordre, mais de signes contraires. Par exemple:

$$[123] = [\bar{1}\bar{2}\bar{3}] \text{ ou } [110] = [\bar{1}\bar{1}0].$$

Les axes cristallographiques ont les notations suivantes:

$$I - [100],\ II - [010],\ III - [001].$$

Les notations des faces et des arêtes sont liées par la relation suivante:

$$p_1 r_1 + p_2 r_2 + p_3 r_3 = 0. \qquad (1)$$

On le démontre ainsi.

Par une translation parallèle on peut toujours amener l'arête à passer par l'origine des coordonnées. Soit un point quelconque M sur l'arête OM (fig. 85). Ses coordonnées sont X_0, Y_0 et Z_0. La face unitaire détermine sur les axes correspondants les segments a, b et c. On a donc:

$$\frac{X_0}{a} : \frac{Y_0}{b} : \frac{Z_0}{c} = r_1 : r_2 : r_3. \qquad (2)$$

L'équation du plan parallèle au plan donné et passant par l'origine des coordonnées est:

$$\frac{X}{a'}+\frac{Y}{b'}+\frac{Z}{c'}=0, \tag{3}$$

avec a', b', c' — segments déterminés par la face donnée sur les axes de coordonnées.

L'équation de la droite parallèle à l'arête et passant par l'origine des coordonnées est donnée par:

$$\frac{X}{X_0}=\frac{Y}{Y_0}=\frac{Z}{Z_0}. \tag{4}$$

Si l'arête donnée se trouve sur la face donnée, cette dernière droite est contenue dans le plan (3), et les points de cette droite doivent satisfaire à l'équation de ce plan. On doit donc avoir:

$$\frac{X_0}{a'}+\frac{Y_0}{b'}+\frac{Z_0}{c'}=0. \tag{5}$$

Exprimons les coordonnées X_0, Y_0 et Z_0 à l'aide des notations de l'arête et les segments a', b', c' à l'aide de celles de la face. De l'équation (2) nous tirons:

$$r_1=m\frac{X_0}{a};\quad r_2=m\frac{Y_0}{b};\quad r_3=m\frac{Z_0}{c},$$

ou encore:

$$X_0=\frac{ar_1}{m};\quad Y_0=\frac{br_2}{m};\quad Z_0=\frac{cr_3}{m},$$

avec m — coefficient de proportionnalité.

Pour la notation de la face, nous avons:

$$\frac{a}{a'}:\frac{b}{b'}:\frac{c}{c'}=p_1:p_2:p_3.$$

En répétant le raisonnement pour l'arête, nous obtenons:

$$p_1=n\frac{a}{a'};\quad p_2=n\frac{b}{b'};\quad p_3=n\frac{c}{c'},$$

ou

$$a'=n\frac{a}{p_1};\quad b'=n\frac{b}{p_2};\quad c'=n\frac{c}{p_3}.$$

En remplaçant par les valeurs obtenues pour X_0, Y_0, Z_0 et a', b', c' dans l'équation (5) nous obtenons:

$$\frac{ar_1p_1}{mna}+\frac{br_2p_2}{mnb}+\frac{cr_3p_3}{mnc}=0.$$

Après simplification cette équation devient:

$$p_1r_1+p_2r_2+p_3r_3=0. \tag{6}$$

Cette relation entre les indices de la face et l'arête qui y est contenue permet de résoudre les exercices souvent posés par la cristallographie pratique. Voici quelques exemples.

1. Il s'agit de trouver la propriété caractéristique des notations des faces d'une zone donnée. D'après la définition de la zone, nous savons que toutes ses arêtes sont parallèles et ont la même notation. Après translation à l'origine des coordonnées, elles prennent toutes la même direction. Cette direction est l'axe de la zone qui a la même notation. Considérons le cas de la zone [111]. En introduisant les valeurs r_1, r_2 et r_3 dans la relation (6) nous obtenons:

$$p_1 \cdot 1 + p_2 \cdot 1 + p_3 \cdot 1 = 0,$$

ou

$$p_1 + p_2 + p_3 = 0.$$

Littéralement, cela signifie que toutes les faces dont la somme des indices est nulle appartiennent à la zone [111].

Pour la zone [001] nous avons:

$$p_1 \cdot 0 + p_2 \cdot 0 + p_3 \cdot 1 = 0,$$

d'où

$$p_3 = 0.$$

Donc, toutes les faces dont le troisième indice est nul appartiennent à la zone [001].

2. On donne les notations de deux faces. Trouver la notation de l'arête suivant laquelle elles se coupent. Deux faces $(p_1p_2p_3)$ et $(m_1m_2m_3)$ qui se coupent ont en commun une arête. Il faut trouver la notation $[r_1r_2r_3]$ de cette arête.

Comme ces faces ont une arête commune, nous pouvons écrire les équations suivantes:

$$p_1r_1 + p_2r_2 + p_3r_3 = 0,$$
$$n_1r_1 + m_2r_2 + m_3r_3 = 0.$$

En résolvant ces équations, nous obtenons:

$$r_1 : r_2 : r_3 = (p_2m_3 - p_3m_2) : (p_3m_1 - p_1m_3) : (p_1m_2 - p_2m_1).$$

Les binômes du deuxième membre sont les déterminants

$$\begin{vmatrix} p_2 & p_3 \\ m_2 & m_3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} p_3 & p_1 \\ m_3 & m_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} p_1 & p_2 \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix},$$

que l'on obtient à partir de la matrice

$$\begin{Vmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{Vmatrix}$$

par l'opération suivante:

$$\begin{array}{c|ccccccc|c} p_1 & p_2 & & p_3 & & p_1 & & p_2 & p_3 \\ & & \times & & \times & & \times & & \\ m_1 & m_2 & & m_3 & & m_1 & & m_2 & m_3 \end{array}.$$

On peut énoncer cette opération sous la forme d'une règle facile à retenir. Pour obtenir la notation d'une arête qui constitue l'intersection de deux faces, il faut :

1) écrire les indices des notations de chaque face deux fois sur deux rangées superposées ;

2) supprimer la première et la dernière colonne ;

3) faire le produit des indices en croix et retenir la différence de ces produits.

Cette règle évidemment peut être utilisée aussi pour la résolution du problème inverse, c'est-à-dire la recherche des indices de la face connaissant les notations de deux arêtes qu'elle contient. Voici deux exemples.

P r e m i e r e x e m p l e. Etant donné deux faces (320) et (110). Trouver la notation de l'arête d'intersection. Solution :

$$\begin{array}{c|cccc|c} 3 & 2 & 0 & 3 & 2 & 0 \\ & & \times & \times & \times & \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{array}$$

$$r_1 = 0 - 0 = 0; \quad r_2 = 0 - 0 = 0; \quad r_3 = 3 - 2 = 1.$$

La notation cherchée est [001].

D e u x i è m e e x e m p l e. Etant donné deux arêtes [120] et [122]. Trouver la notation de la face contenant ces deux arêtes. Solution :

$$\begin{array}{c|cccc|c} \bar{1} & 2 & 0 & \bar{1} & 2 & 0 \\ & & \times & \times & \times & \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 2 \end{array}$$

$$p_1 = 4 - 0 = 4; \quad p_2 = 0 - \bar{2} = 2; \quad p_3 = \bar{2} - 2 = \bar{4};$$

$$p_1 : p_2 : p_3 = 4 : 2 : \bar{4}.$$

Après simplification par deux on trouve que la notation de la face est $(21\bar{2})$.

Indiquons encore une règle essentielle.

Lorsque deux faces $(p_1p_2p_3)$ et $(m_1m_2m_3)$ appartiennent à une même zone, les valeurs de $r_1r_2r_3$ de l'équation (1) seront évidemment identiques pour les deux faces. Il en résulte que

$$p_1r_1 + p_2r_2 + p_3r_3 = 0;$$

$$m_1r_1 + m_2r_2 + m_3r_3 = 0.$$

En faisant la somme de ces deux équations nous obtenons :

$$(p_1 + m_1)\, r_1 + (p_2 + m_2)\, r_2 + (p_3 + m_3)\, r_3 = 0;$$

$(p_1 + m_1)$, $(p_2 + m_2)$ et $(p_3 + m_3)$ étant les indices d'une nouvelle face de la même zone $[r_1r_2r_3]$.

On peut énoncer cette règle ainsi : *en additionnant les indices de deux faces, on obtient la notation d'une nouvelle face de la zone dont l'axe est parallèle à l'arête d'intersection des faces initiales.*

Connaissant un petit nombre de faces d'une espèce cristalline, on peut déterminer toutes les faces possibles de l'espèce cristalline et calculer leurs notations. Cette opération est appelée d é v e l o p p e m e n t   p é r i o d i q u e   d e   la f a m i l l e   d e s   f a c e s.

La représentation graphique et le calcul sont grandement facilités dans le cas où l'on dispose de quatre faces du tétraèdre régulier dont trois faces sont les plans des coordonnées (100), (010), (001) et dont la quatrième face est la face unitaire (111).

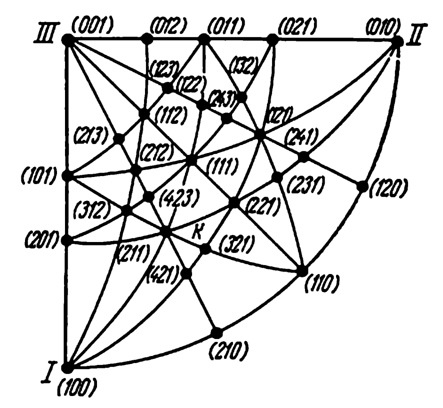


Fig. 86. Développement périodique de la famille des faces d'après leurs projections

Voyons comment se développe la famille des faces dans le système cubique (fig. 86).

Soit la projection des faces principales (100), (010), (001) et (111). Les plans des trois premières faces sont les plans des coordonnées, et les intersections de ces plans sont les axes des coordonnées. Par exemple, les arêtes [100] et [001] définissent le plan des coordonnées *I — III*, et l'arête d'intersection des faces (100) et (001) est l'axe *II*.

On peut définir chaque zone par deux faces. Si quatre faces sont données, on peut en déduire les zones suivantes :

(100) — (001), c'est-à-dire [010]; (010) — (001), c'est-à-dire [100];
(100) — (010)   »   [001]; (100) — (111)   »   [011],

etc.

Aux points d'intersection de ces zones se trouvent les projections de nouvelles faces dont les notations sont déterminées par la règle d'addition des indices :

$$\begin{array}{r} 001 \\ +\ 010 \\ \hline 011 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 001 \\ +\ 100 \\ \hline 101 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 100 \\ +\ 010 \\ \hline 110 \end{array}$$

Ces faces sont les faces de la première période. En traçant les zones des faces initiales et des faces de la première période, nous obtenons les faces de la deuxième période (211), (121) et (112). En poursuivant l'opération, nous obtenons la famille de toutes les faces possibles du cristal.

Lorsqu'on additionne les indices, il faut toujours prendre les notations des faces appartenant aux périodes du degré inférieur et

contrôler les indices des faces par une seconde zone contenant la face. Ainsi, pour obtenir la notation de la face K (fig. 86), on peut additionner les indices (211) et(110). On obtient la notation (321). Faisons le contrôle par une autre zone (100) — (221), nous obtenons également la notation (321).

Les opérations indiquées peuvent être faites pour un cristal d'un système quelconque. Dans le placement des cristaux des systèmes trigonal et hexagonal ayant quatre axes, il faut tenir compte du fait que ces notations ont quatre indices.

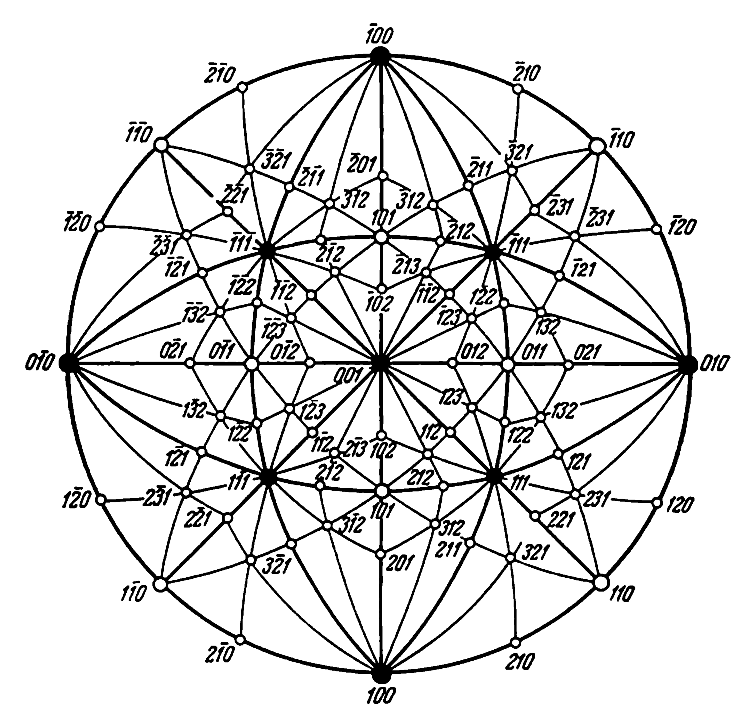


Fig. 87. Notations de la famille des faces du système cubique

Les notations de l'ensemble (fig. 86) obéissent à la règle suivante: *l'indice d'une face est d'autant plus grand, comparativement aux autres indices de sa notation, que son pôle est plus rapproché de la trace de l'axe correspondant.*

La fig. 87 représente la famille des faces du système cubique. Les fig. 88 et 89 donnent les familles des faces du système hexagonal dans les schémas de Bravais (fig. 88) et de Miller (fig. 89).

Calcul cristallographique. Les déterminations goniométriques permettent de définir les rapports des longueurs unitaires $a:b:c$ (on écrit habituellement $a:1:c$), les angles axiaux α, β, γ, ainsi que les

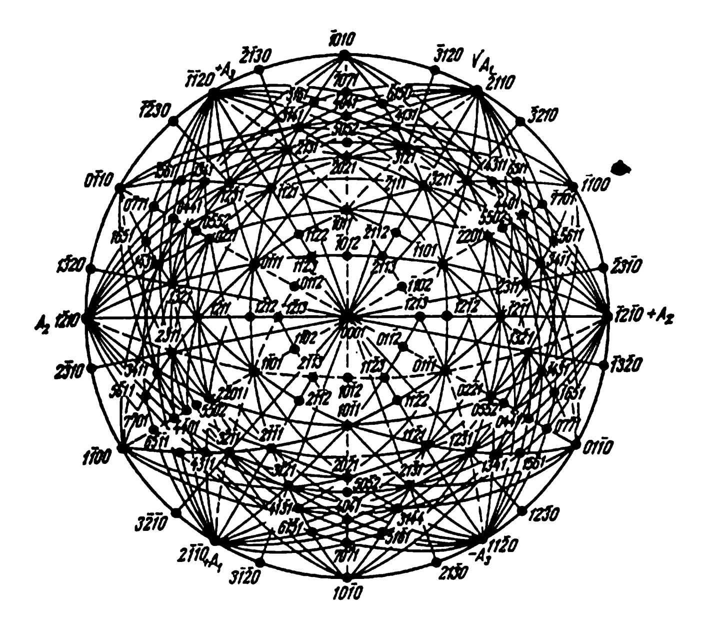


Fig. 88. Notations de la famille des faces du système hexagonal dans le schéma de Bravais

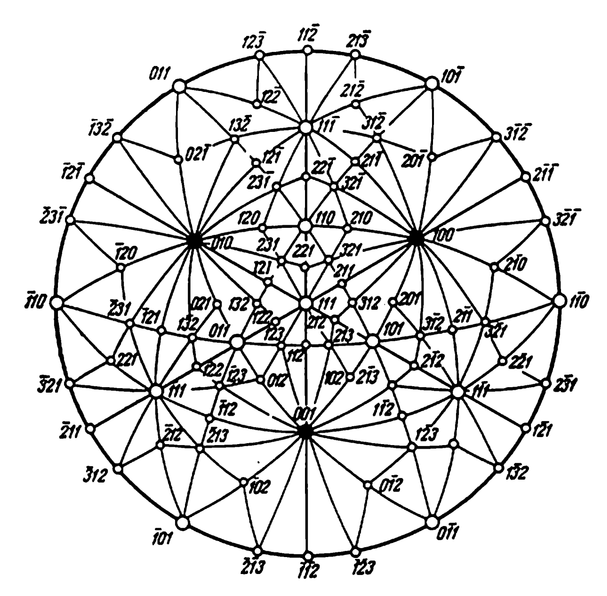


Fig. 89. Notations de la famille des faces du système hexagonal dans le schéma de Miller

notations de toutes les faces d'un cristal. La réalisation de ces opérations constitue ce qu'on appelle le calcul cristallographique. On peut l'effectuer soit graphiquement à l'aide d'un réseau stéréographique. soit au moyen des formules de la trigonométrie sphérique.

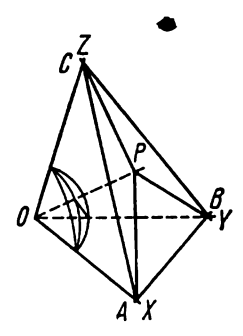



Fig. 90. Représentation de la méthode des cosinus

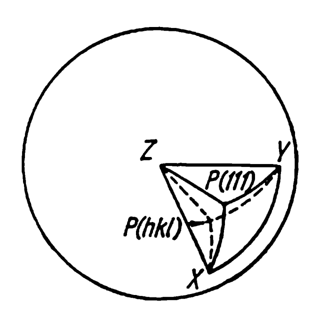


Fig. 91. Représentation de la méthode des cosinus en projection

Soit la face *ABC* (fig. 90) qui intercepte sur les axes de coordonnées *X*, *Y*, *Z* les segments *OA*, *OB* et *OC* ; *OP* est la normale à cette face. Les rapports de ces trois segments sont donnés par les trois triangles rectangles *OPA*, *OPB* et *OPC* :

$$OA=\frac{OP}{\cos AOP}\,;\quad OB=\frac{OP}{\cos BOP}\,;\quad OC=\frac{OP}{\cos COP}\,.$$

Nous représenterons pour simplifier par P_X, P_Y et P_Z les angles *AOP*, *BOP* et *COP* formés par la normale *OP* et les axes correspondants de coordonnées. Nous obtenons alors :

$$OA:OB:OC=\frac{1}{\cos P_X}:\frac{1}{\cos P_Y}:\frac{1}{\cos P_Z}\,. \qquad (7)$$

Cette relation est valable pour toute face qui coupe les trois axes de coordonnées. En particulier, pour la face unitaire dont nous représentons la normale par $P_{(111)}$, ou plus simplement par (111), nous obtenons :

$$a:b:c=\frac{1}{\cos(111)_X}:\frac{1}{\cos(111)_Y}:\frac{1}{\cos(111)_Z}\,; \qquad (8)$$

$$a:1:c=\frac{\cos(111)_Y}{\cos(111)_X}:1:\frac{\cos(111)_Y}{\cos(111)_Z}\,. \qquad (8a)$$

On établit les angles axiaux α, β, γ d'après la figure, car on a $\alpha = COB$, $\beta = COA$ et $\gamma = BOA$. Pour une face quelconque *ABC*, nous obtenons la notation (hkl) dans le schéma de Miller, en divisant

a, b et c par les paramètres de cette face:

$$h:k:l=\frac{a}{OA}:\frac{b}{OB}:\frac{c}{OC}.$$

D'après la relation (2), nous pouvons écrire:

$$h:k:l=\frac{\cos P_X}{\cos(111)_X}:\frac{\cos P_Y}{\cos(111)_Y}:\frac{\cos P_Z}{\cos(111)_Z}. \quad (9)$$

En passant à la projection stéréographique (fig. 91), on voit que l'on peut trouver graphiquement toutes les grandeurs nécessaires à ce calcul, en mesurant simplement les arcs de grands cercles. La mesure des arcs ZY, ZX et XY donne les angles axiaux α, β, γ. A l'aide des cosinus des arcs $(111)_X$, $(111)_Y$ et $(111)_Z$ qu'on fait passer dans la formule (8), nous obtenons les rapports des longueurs unitaires. Enfin les cosinus des arcs $(hkl)_X$, $(hkl)_Y$ et $(hkl)_Z$ permettent, en utilisant la formule (9), de calculer les indices d'une face quelconque du cristal.

Dans le cas des notations à quatre indices du système hexagonal on calcule d'abord trois indices: deux indices correspondant aux axes horizontaux et un indice correspondant à l'axe vertical; puis on déduit le quatrième indice de la formule:

$$h+k+i=0.$$

La précision de la méthode graphique est généralement tout à fait suffisante pour la détermination des notations des faces. Les rapports des longueurs unitaires et les angles α, β, γ doivent être calculés. On utilise à cette fin les formules suivantes:

$$\cos\alpha_{(1,2)}=\cos\rho_1\cos\rho_2+\sin\rho_1\sin\rho_2\cos(\varphi_1-\varphi_2), \quad (10)$$

où $\alpha_{(1,2)}$ est l'angle entre deux points quelconques (1) et (2) sur la sphère ou sur la projection;

$\rho_1\varphi_1$ et $\rho_2\varphi_2$ — les coordonnées sphériques de ces deux points.

Les formules suivantes permettent de calculer les coordonnées φ_p et ρ_p du pôle de l'arc qui passe par deux points (1) et (2):

$$\operatorname{tg}\varphi_p=-\frac{\operatorname{tg}\rho_1\cos\varphi_1-\operatorname{tg}\rho_2\cos\varphi_2}{\operatorname{tg}\rho_1\sin\varphi_1-\operatorname{tg}\rho_2\sin\varphi_2}; \quad (11)$$

$$\operatorname{ctg}\rho_p=-\operatorname{tg}\rho_1\cos(\varphi_p-\varphi_1); \quad (12)$$

$$\operatorname{ctg}\rho_p=-\operatorname{tg}\rho_2\cos(\varphi_p-\varphi_2). \quad (12a)$$

Ces formules permettent aussi de calculer les indices avec plus de précision. Pour chaque système cristallin il est nécessaire d'avoir un nombre minimal de déterminations angulaires qui seront ensuite utilisées dans les calculs. Ce nombre est égal à zéro pour le système cubique, il est égal à 1 pour les systèmes tétragonal et hexagonal,

à 2 pour le système rhombique, à 3 pour le système monoclinique et à 5 pour le système triclinique. (Ce nombre varie dans le sens inverse du degré de symétrie des systèmes.) Pour calculer exactement les coordonnées d'une face quelconque, on prend cette face comme pôle de l'arc d'un grand cercle et l'on utilise les formules (12) et (12a). On choisit le grand cercle de façon qu'il contienne deux points dont les coordonnées sont déjà définies. Si un tel cercle n'existe pas, il faut le construire graphiquement en utilisant le même procédé. On choisit deux points supposés sur ce cercle et on les assimile à des pôles. Pour chacun de ces points on trace un grand cercle passant par deux points déjà connus. On procède ainsi jusqu'à ce que les angles construits ou mesurés sur le cristal satisfassent aux nombres minima indiqués pour les divers systèmes cristallins.

Il existe également d'autres méthodes du calcul cristallographique.

Chapitre VIII

*

LOI DES LIMITES CRISTALLOGRAPHIQUES. ANALYSE CRISTALLOCHIMIQUE

Nous connaissons maintenant trois lois fondamentales de la cristallographie: la loi de constance des angles, la loi des symétries et la loi des caractéristiques entières. Nous savons qu'il existe 32 types de symétrie et, par conséquent, 32 classes cristallines. La similitude des constantes cristallographiques permet de grouper les formes cristallines en grandes catégories, appelées systèmes ou syngonies. Il existe 7 systèmes: système triclinique, monoclinique, rhombique, trigonal, tétragonal, hexagonal et cubique. Y a-t-il un rapport quelconque entre ces différents systèmes ? Plusieurs cristallographes ont essayé de découvrir une relation qui aurait pu servir de base à un système de classification rationnelle des cristaux (Rammelsberg, Dufait, Groth, Mallard), mais leurs tentatives n'ont pas été couronnées de succès.

Le problème a été résolu par le savant russe E. Fédorov qui a découvert la loi des limites cristallographiques suivant laquelle un cristal des systèmes tétragonal et hexagonal est un cristal idéal ou limite. Les cristaux des autres systèmes dérivent de ces formes idéales et peuvent en être déduits par des déformations homogènes d'étirement et de décrochement. Fédorov définit de la façon suivante l'étirement et le décrochement.

1. « L'étirement d'une figure solide est une transformation qui laisse dans sa position initiale un plan et un seul, appelé plan d'étirement, tous les autres plans qui lui sont parallèles subissent une translation dans la direction, appelée direction d'étirement, d'une longueur proportionnelle à leur distance au plan d'étirement. La projection sur la perpendiculaire au plan d'étirement de la longueur du déplacement du plan, se trouvant à une distance unité du plan d'étirement, sert de mesure de l'étirement. Il est évident que si cette longueur est égale à l'unité, la transformation sera nulle; si cette longueur est supérieure à l'unité, l'étirement est positif. Si cette longueur est

inférieure à l'unité, la figure subit une compression que nous pouvons appeler par convention étirement négatif. »

2. « Le décrochement d'une figure solide est une transformation dans laquelle un plan et un seul, appelé plan de décrochement, ne bouge pas, tous les autres plans parallèles du premier glissent sur eux-mêmes selon une direction, appelée direction du décrochement, d'une longueur directement proportionelle à leur distance au plan de décrochement. »

« Le déplacement du plan parallèle au plan de décrochement distant de lui d'une longueur unité sert de mesure au décrochement. Par définition la direction du décrochement est parallèle au plan du décrochement. »

On peut ainsi transformer un prisme tétragonal en un prisme rhomboédrique, soit par un étirement positif suivant bb' (fig. 92), soit par un étirement négatif (compression) suivant aa'. Une figure rhomboédrique peut être transformée en une figure monoclinique par décrochement (fig. 93).

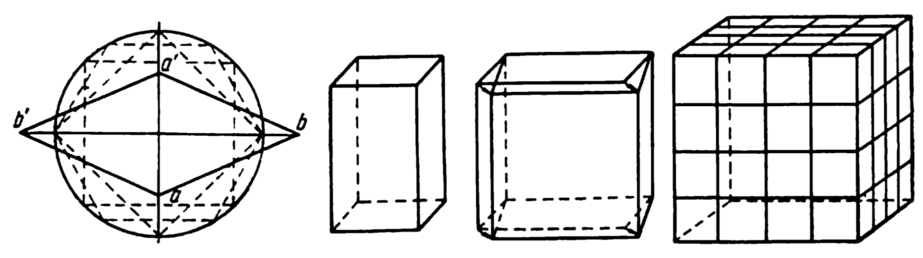


Fig. 92. Etirement positif et négatif

Fig. 93. Passage d'une figure rhomboédrique à une figure monoclinique par décrochement

Fig. 94. Réseaux bipériodiques des faces d'un cube

Quel est l'effet de ces déformations sur l'aspect externe et la structure du cristal ? Pour répondre à cette question, imaginons un cristal de forme cubique (fig. 94) dont les faces sont des réseaux bipériodiques représentés par des carrés. Les trois couples de faces parallèles ont une même densité réticulaire. Nous appelons densité réticulaire d'une face le nombre de nœuds par une unité de surface. Effectuons un étirement positif selon l'axe d'ordre 4 qui est vertical. Le cube, considéré comme un corps élastique, prend la forme de la fig. 95. Les densités des diverses faces ne sont évidemment plus les mêmes. Les faces supérieure et inférieure conservent leur densité, mais la densité des faces latérales diminue et ceci d'autant plus que l'étirement est plus grand. Faisons subir à la figure un étirement négatif de même direction, c'est-à-dire une compression. Le cube prend la forme de la fig. 96. Comment varient les densités des faces dans ce cas ? Les faces supérieure et inférieure conservent toujours leur densité, mais la densité des faces latérales augmente.

Quelle est l'influence de ces déformations sur l'aspect extérieur et les propriétés du cristal réel ? Dans le premier cas, celui de l'étirement positif suivant l'axe vertical, les faces supérieure et inférieure deviennent plus denses, donc mécaniquement plus résistantes. L'inverse se produit sur les faces latérales. Nous en concluons que les faces supérieure et inférieure doivent être bien développées et avoir une surface plane et lisse. Les faces latérales doivent être imparfaites. Le cristal doit être en forme de plaquettes et se cliver facilement suivant des plans perpendiculaires à l'axe vertical. Dans le deuxième cas (étirement négatif suivant le même axe) on peut s'attendre à voir des faces latérales bien développées, des faces basales imparfaites et un aspect allongé dans le sens horizontal.

La loi des limites cristallographiques a permis à Fédorov de classer systématiquement toutes les espèces ayant fait l'objet d'une étude cristallographique et de créer une nouvelle méthode de leur détermination d'après la forme des cristaux. Cette méthode est l'analyse cristallochimique. Elle constitue l'un des grands apports de la science russe, et il est nécessaire, selon nous, d'en donner un exposé très succinct dans ce cours.

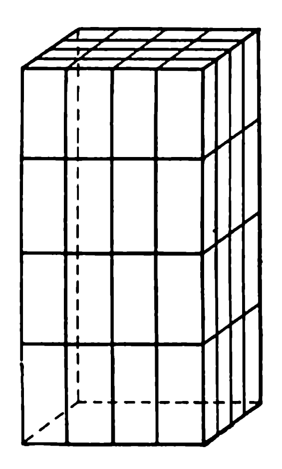


Fig. 95. Réseaux bipériodiques des faces d'un cube après un étirement positif suivant l'axe L^4

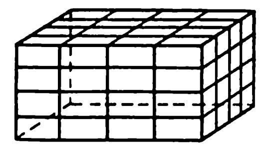


Fig. 96. Réseaux bipériodiques des faces d'un cube après un étirement négatif suivant l'axe L^4

Fédorov a entrepris un énorme travail de classification dont le résultat fut le catalogue publié en 1920 à Pétrograd sous le titre « Das Kristallreich ». Cet ouvrage contient tous les cristaux ayant fait l'objet de mesures.

On utilise ce catalogue de la même façon que les tables établies en biologie qui permettent d'après certaines caractéristiques de l'animal ou du végétal d'y trouver leur nom. La caractéristique constante de la forme extérieure d'un cristal est fournie par les divers angles de ses faces. Il semble qu'il devrait être suffisant de mesurer ces angles au goniomètre et de chercher le cristal dans le catalogue d'après ces valeurs. Mais l'opération est loin d'être aussi simple dans la réalité.

1. Les cristaux d'une même espèce peuvent présenter des combinaisons de diverses formes simples. Les angles entre leurs faces peuvent donc être aussi très différents.

2. Le placement du cristal, choix des directions des axes de coordonnées et du plan unitaire, n'obéit pas à des règles strictes. Ceci concerne spécialement les cristaux de faible symétrie. Ainsi une boîte d'allumettes dont la symétrie est $3L^2 3PC$ (système rhombique) peut être placée de six façons différentes (fig. 97) et chacun des placements est possible. Les constantes du cristal ainsi que les notations de ses faces varient avec le placement adopté. C'est pourquoi l'établissement d'un catalogue des cristaux est une entreprise particulièrement ardue. Pour résoudre ce problème Fédorov a élaboré des méthodes de placement correct et unique des cristaux. Ces méthodes sont basées sur deux lois fondamentales de la cristallographie : 1) la loi des densités maximales des faces du réseau propre aux formes cristallines simples (cf. chap. IX) et 2) la loi des limites cristallographiques. D'après cette dernière loi, les cristaux des systèmes tétragonal et hexagonal sont les cristaux idéaux ou limites. Les formes cristallines de tous les autres systèmes peuvent être déduites des cristaux limites par des transformations homogènes : étirement positif ou négatif et décrochement. Quand on passe d'un cristal idéal à un cristal d'un autre système, il faut respecter le principe de la déformation minimale. Le prisme rhombique donné en coupe sur la fig. 92 peut être transformé en l'un des prismes limites (prisme tétragonal ou hexagonal) par étirement positif suivant aa' ou par étirement négatif suivant bb'.

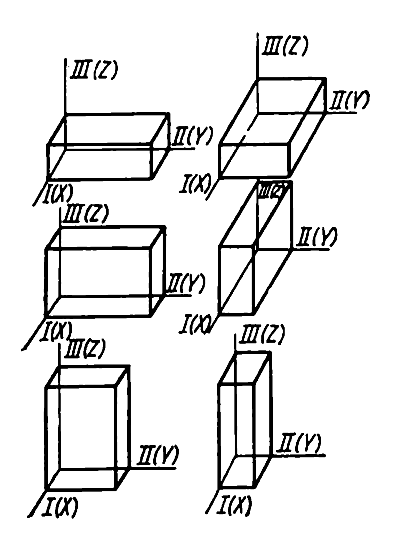


Fig. 97. 6 placements possibles d'une boîte d'allumettes

Pour passer aux cristaux monocliniques et tricliniques, il faut en plus un décrochement. La fig. 93 montre le passage d'un cristal rhomboédrique à un cristal monoclinique. D'après la loi de succession de formes simples, c'est les formes à réseaux plans de densité maximale qui apparaissent les premières. Dans les cas idéalisés, nous aurons dans le cristal une combinaison de formes $a, b, c, \ldots n$ dont les faces auraient les densités $p_1, p_2, p_3 \ldots p_n$, avec $p_1 > p_2 > > p_3 > \ldots p_n$. Les cristaux réels s'écartent habituellement de cet ordre idéal. Ainsi la forme correspondant à la densité réticulaire p_2 peut même ne pas apparaître du tout. Soit I la somme $p_1 + p_2 + + p_3 \ldots p_n$ des densités réticulaires dans le cas idéalisé de l'appli-

cation de la loi et R leur somme dans le cas d'un cristal réel. Le rapport $\frac{R}{I} = V$ est une fraction voisine de l'unité. Fédorov l'appelle q u a l i t é d u p l a c e m e n t du cristal. Dans le cas de développement idéalisé on aura $V = 1$. Habituellement, on a $V = 0{,}9$ à $0{,}8$. V est un critère de correction du placement du cristal. Le placement est d'autant plus correct que V est plus proche de l'unité. Mais la succession des formes simples suivant des densités réticulaires est

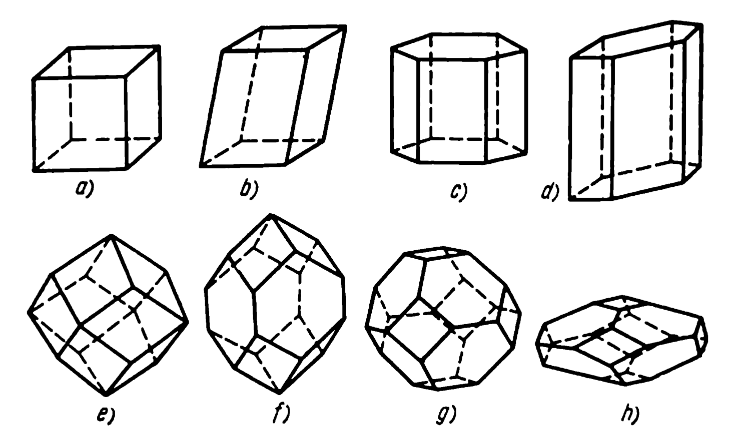


Fig. 98. Les paralléloèdres de Fédorov : *a*) et *b*) triparallé-loèdres ; *c*) et *d*) tétraparalléloèdres ; *e*) et *f*) hexaparalléloèdres ; *g*) et *h*) heptaparalléloèdres

fonction de la structure du cristal. Avant de donner des valeurs concrètes à I et R, il faut déterminer la structure du cristal conformément à la théorie des paralléloèdres de Fédorov.

Fédorov appelle paralléloèdres les figures géométriques qui, lorsqu'elles sont disposées parallèlement, remplissent l'espace sans laisser de vide. Chaque paralléloèdre est limité par des couples de faces égales et parallèles qui ne peuvent être que des quadrilatères ou des hexagones. Fédorov a montré qu'il ne peut exister que quatre paralléloèdres différant les uns des autres par le nombre de couples de faces (fig. 98).

1. Le triparalléloèdre est limité par trois couples de faces parallèles ; la forme typique et de plus grande symétrie est le cube.
2. Le tétraparalléloèdre comporte quatre couples de faces parallèles ; la forme typique est un polyèdre qui est une combinaison du prisme hexagonal et du pinacoïde (voir pages 114-115).
3. L'hexaparalléloèdre a six couples de faces parallèles ; la forme de symétrie la plus élevée se rencontre dans le rhombo-dodécaèdre.
4. L'heptaparalléloèdre a 7 couples de faces parallèles ; ce solide est une combinaison du cube et de l'octaèdre.

Les paralléloèdres que nous venons d'énumérer correspondent à quatre structures: hexaédrique, prismatique, dodécaédrique et octaédrique. La première structure correspond au réseau cubique simple; la deuxième au réseau hexagonal à base centrée; la troisième et la quatrième respectivement à des réseaux cubiques à faces centrées et cube centré.

Par des déformations homogènes d'étirement et de décrochement, on peut transformer les paralléloèdres typiques en d'autres dont le degré de symétrie est plus faible. Fédorov distingue deux types de cristaux: le type cubique et le type hexagonal. Le premier a trois structures: hexaédrique *h*, octaédrique *o* et dodécaédrique *d*. Le deuxième ne possède que la structure prismatique. Pour placer correctement les cristaux monocliniques et tricliniques, il faut aussi déterminer la grandeur *W* que Fédorov appelle probabilité de placement. Elle dépend du cosinus de l'angle d'écartement avec 90° pour les cristaux tétragonaux, et 60° pour les cristaux hexagonaux et trigonaux de l'axe de zone réticulaire principale de la maille prismatique.

Pour trouver l'espèce cherchée dans le catalogue de Fédorov, il faut: 1) déterminer les angles de plusieurs cristaux (10 à 15) à l'aide du goniomètre; 2) reporter ces mesures en projection; 3) étudier 30 à 50 cristaux afin d'établir la liste de succession des formes simples; 4) placer les cristaux correctement en projection en tenant compte de la liste établie; 5) trouver l'espèce dans le catalogue et procéder au contrôle des propriétés physiques indiquées.

L'analyse cristallochimique a une grande importance pour la science des cristaux. Les avantages de la méthode sont évidents. Mais elle a aussi des défauts suivants: 1) un placement correct des cristaux est un travail de longue haleine; 2) elle ne permet pas d'identifier les cristaux du système cubique, car leurs angles sont les mêmes pour toutes les espèces du système.

L'analyse cristallochimique est d'un emploi restreint vu les difficultés de son application. Aussi deux élèves de Fédorov, A. Boldyrev et T. Barker, ont proposé des méthodes nouvelles plus simples. On identifie les espèces cristallines d'après le catalogue de Fédorov ainsi: 1) on mesure les angles du cristal; 2) on détermine le placement unique de Fédorov; 3) on détermine le réseau structural; 4) on identifie l'espèce. L'opération la plus difficile est la deuxième, qui ne peut être effectuée que par un cristallographe. Barker a proposé de supprimer la troisième opération et de remplacer la deuxième par le placement de Barker, qui est beaucoup plus simple que celui de Fédorov. Le principe du placement correct de Barker est le suivant: on doit choisir une telle position du cristal pour laquelle les notations de ses faces principales aient des indices les plus simples.

Boldyrev a proposé de supprimer la deuxième et la troisième opérations dans le schéma précédent. Il conserve seulement: 1) la mesure des angles du cristal; 2) l'identification de l'espèce. Il a pu

éviter l'opération du placement du cristal en faisant figurer dans son catalogue un grand nombre d'angles entre les diverses faces cristallines. A l'élaboration du catalogue de Boldyrev ont participé V. Dolivo-Dobrovolski, E. Flint, A. Liamina, I. Chafranovski, V. Mikhéev, V. Aliavdine et autres chercheurs. Une subdivision a été faite dans le catalogue entre les espèces minérales et les espèces organiques. En plus des angles, on a indiqué pour chaque espèce toutes les sources d'information publiées à ce jour: dessins des formes externes les plus fréquentes, groupe de symétrie, groupe d'espace (espace-groupe), distances réticulaires sur les axes cristallographiques en Angströms (Å), information sur les macles, irrégularités des faces, énergie de liaison réticulaire, poids spécifique, dureté, couleur, constantes optiques, température de fusion, solubilité.

Le travail collectif d'une équipe de savants a ainsi permis d'établir un catalogue d'une utilisation facile pour de très nombreux chercheurs scientifiques.

Chapitre IX

*

FORMES DE CROISSANCE CRISTALLINE. FORMES RÉELLES ET IDÉALISÉES. DESCRIPTION DES FORMES DES DIVERS SYSTÈMES. COMBINAISONS DE FORMES

Formes réelles et idéalisées. La forme d'un cristal d'une espèce particulière dépend des conditions de son développement. C'est pourquoi les faces homologues de plusieurs cristaux de la même espèce peuvent avoir des formes très différentes. La symétrie de l'espèce est ainsi masquée et ne se manifeste que par la valeur des angles dièdres formés par les faces.

Pour découvrir la symétrie réelle de croissance des cristaux d'une espèce donnée il faut :

1) trouver la forme parfaite ou idéalisée du cristal, c'est-à-dire la forme du cristal dont les faces homologues sont identiquement développées ;

2) s'assurer par une étude complémentaire que la symétrie de la forme idéalisée concorde avec celle des propriétés physiques de l'espèce considérée.

On peut représenter la forme idéalisée d'un cristal en projection sphérique. En menant des plans tangents à la sphère par tous les pôles tout en tenant compte de la vitesse de croissance des diverses faces, nous obtenons un polyèdre de forme idéalisée. Ce polyèdre est une des formes cristallines possibles de l'espèce considérée.

L'étude de la forme des cristaux exige au préalable un examen des figures géométriques généralement rencontrées parmi les cristaux de forme parfaite.

Formes simples et leurs combinaisons. Imaginons dans l'espace un ensemble d'éléments de symétrie correspondant à l'un des 32 types dégagés plus haut, L^4PC, par exemple, et un plan quelconque K (fig. 99). Supposons ce plan parallèle à un axe d'ordre 4. Appliquons à ce plan les diverses symétries de la combinaison. Par trois rotations successives de 90° l'axe L^4 amène ce plan dans les positions K_2, K_3 et K_4. Le plan P et le centre de symétrie ne modifient pas les plans obtenus et n'en créent pas d'autres. Les intersections des plans K_1,

K_2, K_3 et K_4 donnent un prisme à section carrée, ouvert en haut et en bas. La forme obtenue est une forme simple.

Soit un plan K_1 perpendiculaire à l'axe L^4 (fig. 100). Les rotations autour de l'axe conservent au plan sa position initiale, mais le plan de symétrie P et le centre de symétrie C font surgir un nouveau plan K_2. Les plans K_1 et K_2 forment une figure constituée par deux plans parallèles. Cette forme est également une forme simple.

Considérons un troisième cas: le plan est oblique à l'axe L^4 et au plan de symétrie P (fig. 101). Les rotations de 90° autour de l'axe

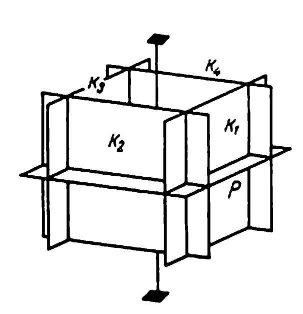


Fig. 99. Forme simple de la symétrie L^4PC; plan parallèle à L^4

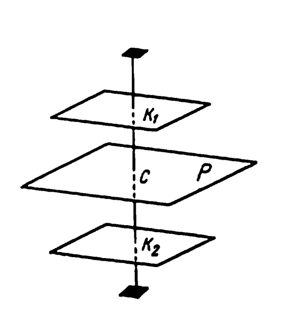


Fig. 100. Forme simple de la symétrie L^4PC; plan perpendiculaire à L^4

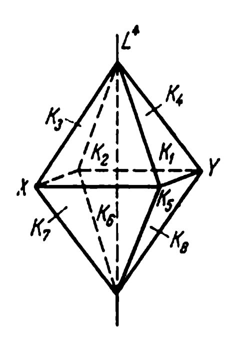


Fig. 101. Forme simple de la symétrie L^4PC; plan incliné sur l'axe L^4

donnent trois nouveaux plans K_2, K_3 et K_4. Les intersections de ces quatre plans se coupent en un même point si bien que l'on obtient une pyramide à base carrée. Le miroir P donne une pyramide symétrique (plans K_5, K_6, K_7 et K_8). Les 8 plans forment une pyramide double, ou bipyramide, à section carrée. Nous avons une troisième forme simple.

On peut maintenant énoncer la définition suivante: *on appelle forme simple une figure obtenue à partir d'un plan unique en lui appliquant tous les éléments de symétrie du type considéré.*

Avant de poursuivre notre exposé prenons encore un exemple.

Soit l'ensemble d'éléments de symétrie L^2PC: type rhomboprismatique du système monoclinique. Nous plaçons encore le plan initial dans trois positions différentes. Il est évident que trois cas peuvent se présenter:

1) face parallèle au plan de symétrie et perpendiculaire à l'axe L^2;

2) face parallèle à l'axe L^2 et perpendiculaire au plan de symétrie;

3) face oblique à l'axe et au plan de symétrie.

Sur la figure 102, l'axe L^2 se trouve dans le plan de la figure, le plan P et la face donnée AA_1 lui sont perpendiculaires. Dans le premier cas (fig. 102, *a*) le plan P fait surgir une nouvelle face BB_1.

Si nous faisons tourner autour de l'axe L^2 le couple des faces parallèles précédentes, nous ne faisons pas apparaître de nouvelles faces, parce que les faces AA_1 et BB_1 se substituent mutuellement. Le centre de symétrie ne fait pas non plus apparaître de nouvelles faces (c'est une nouvelle confirmation de l'équivalence du centre C à l'axe L^2 plus le plan P). En conséquence, en appliquant à la face AA_1 l'ensemble des éléments de symétrie de L^2PC, nous n'obtenons que deux faces parallèles AA_1 et BB_1. C'est la forme simple du groupe. Dans le deuxième cas (fig. 102, *b*), la face AA_1 est perpendiculaire au plan

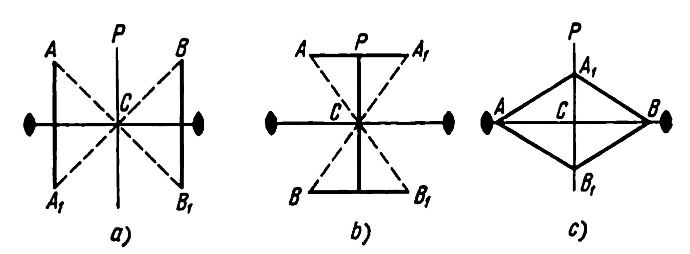


Fig. 102. Formes simples de la symétrie L^2PC

de symétrie. Il résulte que ce miroir ne fait pas apparaître de nouvelles faces ; mais une rotation de la face AA_1 de 180° autour de l'axe L^2 donne une nouvelle face BB_1. Dans le troisième cas (fig. 102, *c*) la face AA_1 est inclinée sur le miroir et l'axe de symétrie. A partir de cette face AA_1 le miroir P donne une nouvelle face A_1B. Nous obtenons deux faces qui se coupent. En faisant tourner ces deux faces de 180° autour de l'axe L^2, nous obtenons deux nouvelles faces BB_1 et B_1A. On a donc en tout quatre faces.

Si nous prenons successivement les divers groupes d'éléments de symétrie des 32 classes cristallines et si nous les appliquons de la façon indiquée plus haut, nous pourrions obtenir toutes les formes simples des polyèdres cristallins. Mais au préalable faisons quelques observations.

1. Dans une forme simple toutes les faces homologues sont équivalentes au point de vue cristallographique.

2. Dans des conditions identiques les vitesses de croissance de diverses faces d'une forme simple sont égales.

3. Les cristaux réels sont rarement représentés par une seule forme simple. Le plus souvent on est en présence d'associations de formes simples, qu'on appelle combinaisons de formes.

4. Les formes simples peuvent être ouvertes, comme sur les fig. 99 et 100, ou bien fermées lorsqu'elles limitent complètement un certain volume (fig. 101).

5. Les formes simples d'une classe cristalline sont d'autant plus compliquées et variées que le nombre d'éléments de symétrie du type correspondant est plus grand.

6. Lorsque le plan principal a une position quelconque, la forme simple déduite est appelée forme générale.

7. Lorsque le plan principal occupe une position déterminée, la forme simple déduite est appelée forme concrète.

8. Le plan principal occupe une position quelconque s'il n'est ni perpendiculaire ni parallèle à aucun élément de symétrie et ne coupe pas les éléments équivalents sous des angles égaux. Cette définition est applicable aux formes générales des systèmes inférieurs et intermédiaires. Les formes simples générales du système cubique ne peuvent satisfaire qu'à la deuxième partie de la définition précédente. Dans le système cubique, la forme simple générale est représentée par les faces ne coupant pas les éléments équivalents de symétrie sous des angles égaux.

9. Les combinaisons de deux formes simples symétriques par rapport à un miroir sont appelées énantiomorphes si elles ne sont pas en même temps congruentes* l'une par rapport à l'autre.

10. Les formes simples ouvertes ne peuvent exister que sous forme de combinaisons.

Nomenclature des formes simples. Il n'existe malheureusement pas encore de système international de désignation pour les formes cristallines simples. Nous utiliserons la terminologie élaborée par l'Institut Fédorov à Léningrad et adoptée dans la plupart des ouvrages publiés en Union Soviétique.

Pour familiariser le lecteur avec cette nomenclature nous indiquons ci-dessous la liste de mots grecs entrant dans la composition des termes :

μονο (mono)	une fois
δι (bi)	deux fois
τρι (tri)	trois fois
τετρα (tétra)	quatre fois
πεντα (penta)	cinq fois
εξα (hexa)	six fois
οκτο (octa)	huit fois
δεκα (déca)	dix fois
δωδεκα (dodéca)	douze fois
εδρα (èdre)	face
γωνια (gone)	angle
πιναξ (pinax)	plaque, planche
κλινω (clino)	incliné, coin

Notation des formes simples. Toutes les faces d'une forme simple, ayant été déduites d'un même plan principal, ont des notations semblables. Les indices peuvent être positifs ou négatifs, leur ordre peut varier, mais leur valeur numérique doit être identique pour toutes les faces de la forme considérée.

* Deux figures planes et coplanaires sont congruentes si on peut les superposer en les déplaçant dans le plan commun. Deux figures à trois dimensions sont congruentes si on peut les faire coïncider par des déplacements sans déformations (*N.d.T.*).

Dans l'un des exemples étudiés plus haut les faces ont les notations suivantes si l'on prend pour axe Z l'axe L^4, et pour axes X et Y deux directions perpendiculaires entre elles et contenues dans le plan de symétrie.

1. Premier exemple, première forme (fig. 99) : face K_1, (010) ; face K_2, (100) ; face K_3, ($0\bar{1}0$) ; face K_4, ($\bar{1}00$).

2. Premier exemple, deuxième forme (fig. 100) : face K_1, (001) ; face K_2, ($00\bar{1}$).

3. Premier exemple, troisième forme (fig. 101) : face K_1, (111); face K_2, (111) ; face K_3, ($\bar{1}\bar{1}1$) ; face K_4, ($\bar{1}11$) ; face K_5, ($11\bar{1}$) ; face K_6, ($1\bar{1}1$) ; face K_7, ($1\bar{1}\bar{1}$) ; face K_8, ($\bar{1}1\bar{1}$).

Si l'on veut indiquer qu'une notation désigne non pas une face particulière mais toute la forme simple, on insère les indices entre des accolades : {100}, {001}, {101}.

Malheureusement ces derniers temps cette règle n'est pas toujours respectée, et l'on écrit les notations des formes simples entre des parenthèses comme on le fait pour les notations des faces. Il peut en résulter des confusions.

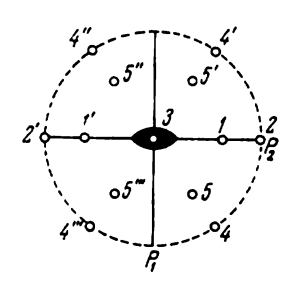


Fig. 103. Formes simples de la symétrie $L^2 2P$ (projection)

Etude des formes simples en projection stéréographique. La méthode décrite d'établissement des formes simples est extrêmement ardue quand le type de symétrie a un grand nombre d'éléments. Dans ce cas on a intérêt à utiliser la projection stéréographique.

Soit la symétrie $L^2 2P$ qui appartient au système rhombique (fig. 103). Plaçons le plan principal dans toutes les positions compatibles avec la symétrie donnée.

1. Le plan est incliné par rapport au miroir P_1 et est perpendiculaire au miroir P_2. Le pôle de sa normale se trouve donc dans le plan P_2 (*1* de la fig. 103). L'axe de deuxième ordre et le miroir P_1 donnent une autre face (*1'* de la fig. 103). Le miroir P_2 n'a aucun effet sur cette face, puisqu'elle lui est perpendiculaire. Nous obtenons une forme simple constituée par deux faces qui se coupent en toiture. Si nous prenons un point dans le plan P_1, nous aboutirons au même résultat.

2. Prenons une face dans le même plan P_2, mais au point *2* de son intersection avec le cercle de base. Nous obtenons en *2'* une face qui lui est parallèle. La forme simple est constituée par deux faces parallèles.

3. Prenons un plan perpendiculaire à tous les éléments de symétrie. La normale à ce plan est située au point *3*, intersection des deux miroirs, c'est-à-dire à l'emplacement de la trace de l'axe d'ordre 2. Les trois éléments de symétrie n'ont aucun effet sur cette face, et

par suite ne donnent pas de plan nouveau. Il ne reste que la face principale qui est la forme simple de ce cas particulier.

4. Prenons la face *4* de façon que sa normale soit située sur le cercle de base. Le miroir P_2 en donne la face *4'*. Appliqué à ces deux faces, le miroir P_1 donne respectivement les faces *4'''* et *4''*. L'axe d'ordre 2 amène la face *4'* dans la position de la face *4'''*. Autrement dit, il ne donne rien de nouveau (exemple d'éléments équivalents de symétrie). Nous obtenons quatre faces parallèles à une même direction, c'est-à-dire un prisme à section rhombe.

5. Dernière variante: la face *5* prise à l'intérieur de l'un des quadrants est une face quelconque. Nous devons obtenir la forme simple générale. Le miroir P_2 donne la face *5'*. Le miroir P_1 donne les faces *5'''* et *5''*. L'axe de symétrie n'ajoute rien. Nous obtenons une forme à quatre faces se coupant en un seul point: pyramide à base rhombe.

Nous ne pouvons pas choisir un point sur la bissectrice de l'angle P_1P_2, car il ne satisfera pas à la condition $a \neq b$ posée pour les cristaux du système rhombique.

En effectuant une étude analogue pour chacun des 32 types de symétries, nous obtenons toutes les formes simples des cristaux. Il y a en tout 47 formes. Chaque forme déduite de cette façon a reçu une appellation particulière dans la cristallographie: cube, octaèdre, prisme à base triangle, etc. Il existe donc 47 formes simples ayant leurs propres appellations.

Différences cristallographiques des formes simples. On peut rencontrer dans plusieurs types de symétries des formes simples correspondant à une même appellation. Par exemple, le cube apparaît dans les 5 classes cristallines du système cubique.

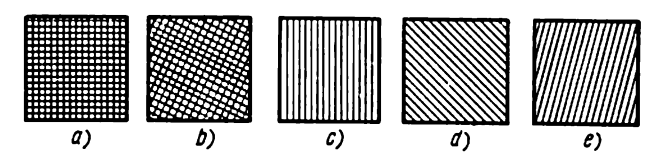


Fig. 104. Les faces du cube des 5 classes cristallines du système cubique

Les formes différentes soit d'appellation, soit par la symétrie, ou à la fois par les deux sont cristallographiquement différentes. Il existe donc 5 cubes cristallographiquement différents. On peut exprimer cette différence en choisissant chaque fois un système de hachures (fig. 104). Sur les cristaux réels elle peut être établie par l'étude des propriétés physiques des faces, et en premier lieu des figures de corrosion et des stries naturelles. Sur la fig. 105 est représenté le cristal cubique de pyrite FeS_2 avec ses faces striées. D'a-

près ces stries on peut déterminer exactement son type de symétrie : $3L^2 4L_6^3 3PC$. La fig. 106 montre les figures de corrosion des prismes d'apatite $Ca_5(Cl, F)P_3O_{12}$ et de calcite $CaCO_3$. De l'orientation et

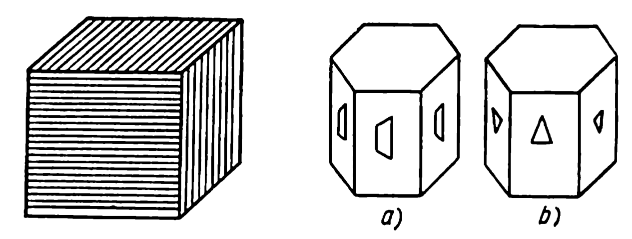


Fig. 105. Faces striées du cube d'une pyrite

Fig. 106. Figures de corrosion sur les faces de l'apatite (*a*) et de la calcite (*b*)

de la forme de ces figures on déduit que l'apatite possède un axe d'ordre 6 et un miroir perpendiculaire (type L^6PC), et la calcite un axe L_6^3, trois miroirs verticaux, trois axes de symétrie d'ordre 2 et un centre de symétrie (type $L_6^3 3L^2 3PC$).

Formes simples des systèmes inférieurs

1. La forme à une seule face est appelée m o n o è d r e (fig. 107, *a*). Elle est à une telle position dans le cristal qu'aucun des éléments de symétrie existants n'en produit d'homologue.

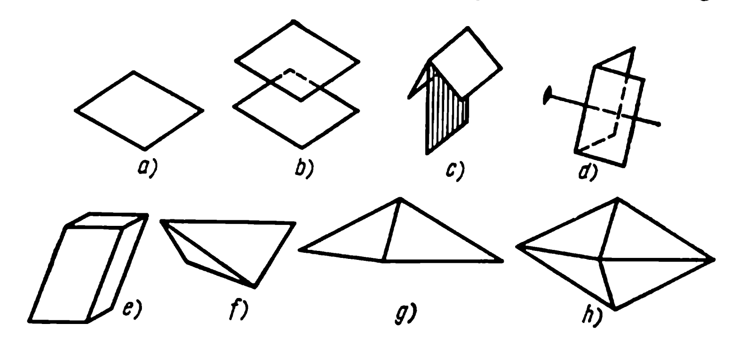


Fig. 107. Formes simples des systèmes inférieurs

2. Dans les formes constituées par deux faces, celles-ci peuvent : 1) se couper, 2) être parallèles entre elles. Dans le premier cas, on obtient u n d i è d r e (fig. 107, *c* et *d*) ayant la forme de toiture; dans le deuxième cas, u n p i n a c o ï d e (fig. 107, *b*).

3. Les types des symétries inférieures ne comportent pas de formes constituées par trois faces. Quatre faces donnent trois formes simples :

a) le prisme rhombique (fig. 107, *e*) : les quatre faces se coupent suivant des arêtes parallèles; la section transversale du prisme est un losange;

b) le tétraèdre rhombique (fig. 107, *f*) : les faces sont disposées de façon à enfermer complètement un volume; elles ont la forme de triangles quelconques; la section médiane de cette figure est un losange;

c) pyramide rhombique (fig. 107, *g*) : les faces se coupent suivant des arêtes qui concourent en un même point; une section quelconque perpendiculaire à la hauteur est un losange.

4. La dernière forme simple des systèmes inférieurs comprend 8 faces. C'est une bipyramide rhombique (fig. 107, *h*). Elle est constituée de deux pyramides rhombiques accolées par la base.

La plupart des formes simples des systèmes inférieurs sont du type ouvert (cinq sur sept). Elles ont un petit nombre de faces, car dans ces types les éléments de symétrie sont peu nombreux et elles n'ont pas d'axes de symétrie d'ordre supérieur.

Formes simples des systèmes intermédiaires

Ici la diversité est beaucoup plus grande en ce qui concerne l'aspect externe et le nombre des faces des formes simples. L'ordre suivi sera ici un peu différent.

1. Les prismes, de même que dans les systèmes inférieurs, ont des formes du type ouvert et sont constitués par des faces se coupant suivant des arêtes parallèles. D'après la forme de la section normale à l'axe principal (représentée au-dessus du polyèdre correspondant), on distingue les prismes suivants : 1) triangulaire (fig. 108, *a*), 2) bitriangulaire (fig. 108, *b*), 3) tétragonal (fig. 108, *c*), 4) bitétragonal (fig. 108, *d*), 5) hexagonal (fig. 108, *e*), 6) bihexagonal (fig. 108, *f*). Remarquons que le bitrigone (ou bitriangle), le bitétragone et le bihexagone sont des polygones que l'on obtient en doublant le nombre des côtés des triangles, quadrilatères et hexagones réguliers.

2. On a adopté des noms analogues pour la pyramide et la bipyramide. Il est donc inutile de les répéter ici. Ces formes sont représentées sur les figures 109 et 110.

3. Le rhomboèdre, tétraèdre tétragonal, le scalénoèdre et le trapézoèdre sont des formes très particulières.

Leurs noms ont la signification suivante. Les géomètres de la Grèce antique appelaient t r i a n g l e s c a l è n e un triangle à côtés inégaux. Ils appelaient trapèze un quadrilatère formé de deux triangles dont l'un est isocèle et l'autre a des côtés inégaux. C'est pourquoi un s c a l é n o è d r e est un polyèdre dont les faces sont des triangles quelconques et un t r a p é z o è d r e est un polyèdre dont les faces ont des trapèzes.

Le rhomboèdre (fig. 111, *b*) est un solide à six faces en forme de losange, trois faces en haut et trois faces en bas, mais elles ne sont

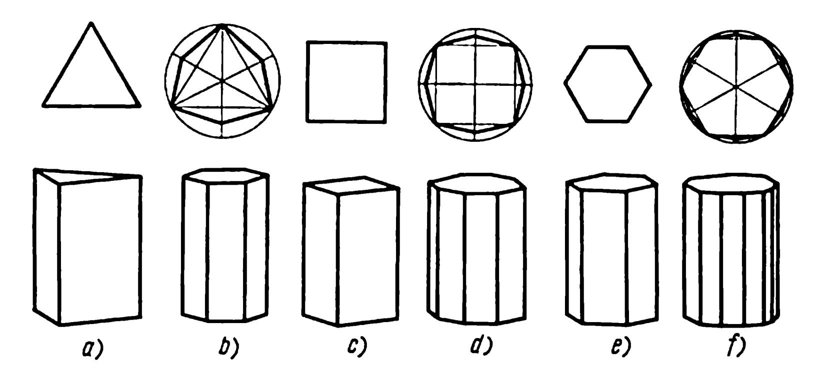


Fig. 108. Prismes des systèmes intermédiaires

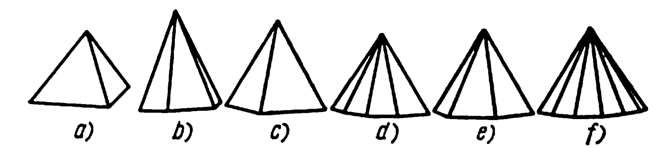


Fig. 109. Pyramides des systèmes intermédiaires

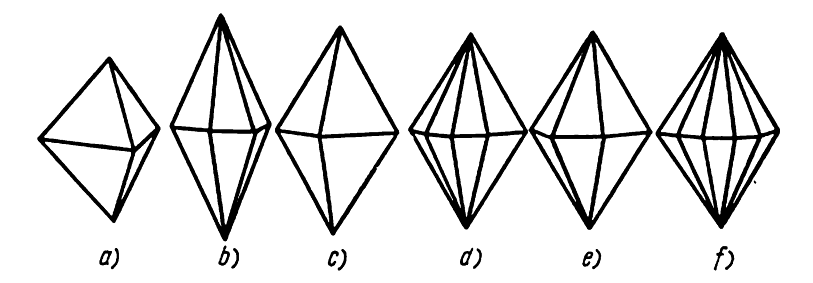


Fig. 110. Bipyramides des systèmes intermédiaires

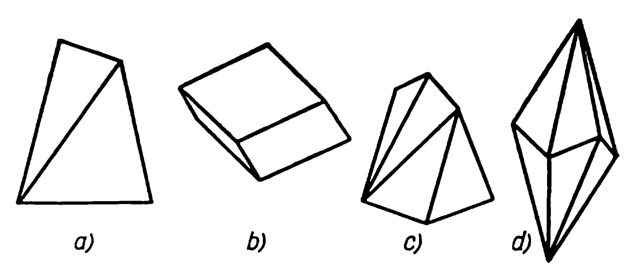


Fig. 111. Tétraèdre tétragonal, rhomboèdre, scalénoèdres

pas directement opposées et font entre elles un angle de 60° relativement à l'axe principal.

Le tétraèdre tétragonal (fig. 111, *a*) est analogue au tétraèdre rhombique, mais sa section médiane est un carré et ses faces sont des triangles isocèles.

La morphologie des scalénoèdres (tétragonal et bitrigonal) présente des analogies avec les formes précédentes, mais le nombre de leurs faces est double (fig. 111, *c* et *d*). Cette augmentation du nombre

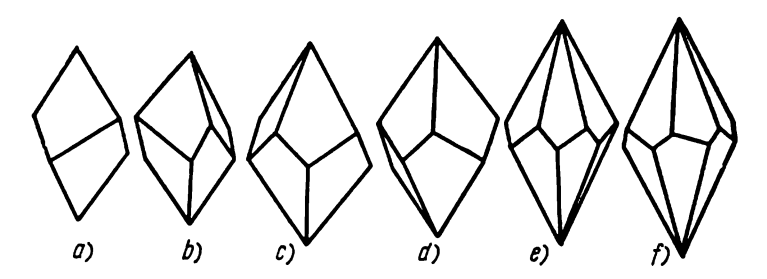


Fig. 112. Trapézoèdres

des faces est le résultat du dédoublement des faces du tétraèdre et du rhomboèdre le long du miroir normal à ces faces. Si l'on suivait rigoureusement la règle selon laquelle les noms des formes des systèmes intermédiaires sont calqués sur celles de leur section médiane, les polyèdres cités devraient être appelés respectivement bitétragones et bihexagones, car leurs sections ont la forme du bitétragone et du bihexagone.

Les trapézoèdres (trigonal, tétragonal et hexagonal) de la fig. 112 rappellent une bipyramide. Ils diffèrent essentiellement des bipyramides par l'absence de miroirs. La pyramide supérieure a subi une rotation par rapport à la pyramide inférieure ; cet angle de rotation n'est pas égal à la moitié de l'angle élémentaire de rotation de l'axe principal correspondant. Tous les trapézoèdres sont des formes énantiomorphes et par suite peuvent présenter des images droite et gauche.

Les formes simples des systèmes inférieurs que l'on peut encore rencontrer dans les systèmes intermédiaires sont le monoèdre et le pinacoïde.

Formes simples du système cubique

La présence de quatre axes ternaires dans toutes les symétries du système cubique provoque l'apparition de formes simples très différentes de celles d'autres systèmes.

Toutes les formes simples du système cubique sont du type fermé.

Les formes à un petit nombre de faces sont très peu nombreuses et la quantité de faces est rarement une caractéristique de la forme.

Pour permettre au lecteur de retenir facilement les noms des diverses formes nous les classerons en trois groupes de 5 formes cha-

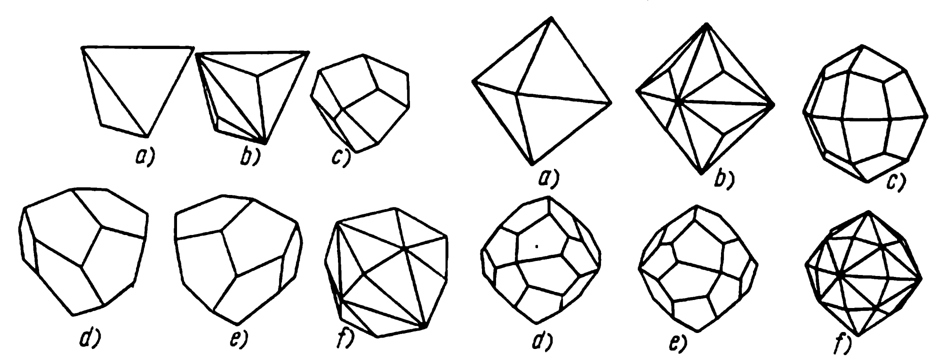


Fig. 113. Formes simples du système cubique: le tétraèdre et les formes qui en dérivent

Fig. 114. Formes simples du système cubique: l'octaèdre et les formes qui en dérivent

cun. Les deux premiers se ressemblent; l'un contient des formes dérivées du tétraèdre, l'autre des formes dérivées de l'octaèdre (fig. 113 et 114).

Groupe I

1. Tétraèdre
2. Trigone-tritétraèdre
3. Tétragone-tritétraèdre
4. Pentagone-tritétraèdre
5. Hexatétraèdre

Groupe II

1. Octaèdre
2. Trigone-trioctaèdre
3. Tétragone-trioctaèdre
4. Pentagone-trioctaèdre
5. Hexaoctaèdre

Le troisième groupe (fig. 115) comprend les formes non classées dans les deux premiers groupes.

Groupe III

1. Cube (hexaèdre)
2. Tétrahexaèdre
3. Pentagone-dodécaèdre
4. Bidodécaèdre
5. Rhombo-dodécaèdre

Le nom des formes est toujours constitué par une expression numérique tirée du grec suivie du suffixe èdre. Ainsi, l'octaèdre est un polyèdre à huit faces (octo—8 et èdre — face). Si l'on ajoute au radical les préfixes bi, tri, etc., on indique par là que le nombre des faces est doublé, triplé, etc. Ainsi, un trioctaèdre est un octaèdre dont le nombre des faces est triplé. Un deuxième préfixe sert à indiquer la forme des faces. Par exemple, un pentagone-trioctaèdre est un octaèdre dont le nombre des faces est triplé et dont les faces sont des pentagones.

On se représente plus facilement ces formes par des figures qu'à l'aide des mots. Nous nous abstiendrons donc de les décrire. Remarquons seulement qu'elles comprennent deux formes énantiomorphes: le pentagone-tritétraèdre et le pentagone-trioctaèdre, rencontrés sous les deux variantes d'image droite et gauche (dextrogyre, lévogyre).

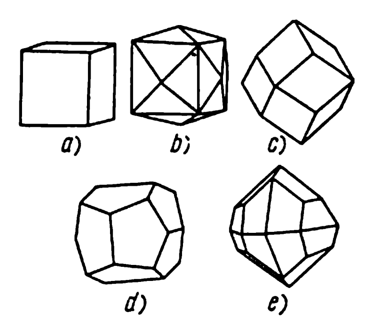
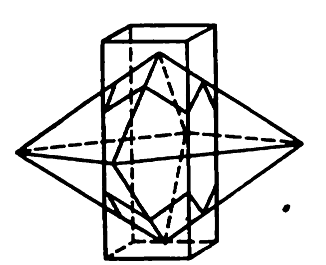


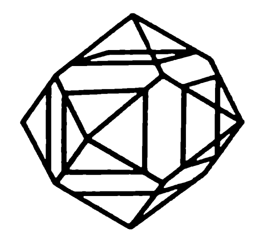
Fig. 115. Formes simples du système cubique: cube, tétrahexaèdre, bidodécaèdre, pentagone-dodécaèdre et rhombododécaèdre

Combinaisons de formes simples

Nous avons indiqué précédemment qu'on appelle combinaisons l'association de plusieurs formes simples. A la différence des formes simples les combinaisons ne peuvent pas être déduites en partant d'un plan principal. Leurs faces ne sont donc pas équivalentes au point de vue cristallographique. Le nombre des formes simples entrant dans une combinaison peut être déterminé d'après le nombre des faces différentes de la figure.

Les fig. 116 et 117 montrent deux associations de formes simples. Dans le premier cas, nous avons une interpénétration du prisme et de la bipyramide, dans le deuxième, l'association du rhombo-dodécaèdre et du cube.


Fig. 116. Combinaison du prisme et de la bipyramide


Fig. 117. Combinaison du cube et du rhombododécaèdre

Nous n'entrerons pas ici dans le détail de l'étude analytique des combinaisons. Indiquons simplement le procédé à suivre dans une telle étude. Il faut:

1) dégager les éléments de symétrie de la figure et en déduire le type de symétrie;

2) déterminer le nombre des formes simples entrant dans la combinaison et la quantité de faces de chaque forme;

3) comparer la figure avec les formes simples du type considéré en déterminant les noms des diverses formes simples entrant dans

la combinaison; tenir compte du nombre de faces et de leurs orientations par rapport aux éléments de symétrie.

On ne doit pas se baser sur la forme des faces, car elles peuvent avoir dans la combinaison un aspect complètement différent de celui qu'elles ont dans la forme simple. Ainsi, les faces d'un cube peuvent ne pas être des carrés, celles d'un tétraèdre, d'un triangle isocèle, celles d'un rhomboèdre, d'un losange, etc.

A titre d'exemple, nous étudierons deux combinaisons de formes représentées sur les fig. 118 et 119.

1. Sur la fig. 118 nous avons la calamine, qui est un silicate de zinc, $Zn_2H_2SiO_5$. Ses éléments de symétrie sont: un axe binaire vertical et deux miroirs perpendiculaires suivant cet axe. Ce cristal est donc de la classe rhombopyramidale du système rhombique.

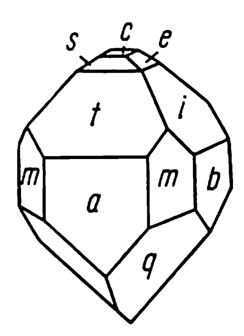


Fig. 118. Combinaison de formes de la calamine

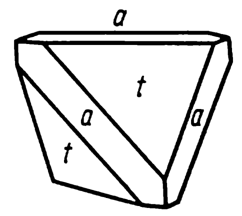


Fig. 119. Combinaison de formes du sulfure de zinc (blende)

Cette classe comprend 5 formes simples: le monoèdre, le pinacoïde, le dièdre, le prisme rhombique et la pyramide rhombique. Quelles sont celles d'entre elles qui entrent dans la combinaison considérée? Comptons les faces différentes: *c*, *s*, *t*, *a*, *e*, *i*, *b*, *m* et *q*, soit 9 en tout. Donc 9 formes différentes sont associées dans cette combinaison. La face *c* est unique et aucun élément de symétrie ne la reproduit. C'est donc un monoèdre. Chacune des faces *s*, *t*, *e* et *i* existe en double, et chaque couple se coupe, après prolongement. On a donc aussi quatre dièdres. Les faces *a* et *b* existent également en double, mais les deux couples restent parallèles si loin qu'on les prolonge. Ils constituent deux pinacoïdes. Il y a quatre faces *q* qui concourent en un point. C'est une pyramide rhombique. Enfin, il y a aussi quatre faces *m*, mais ces faces se coupent suivant des arêtes parallèles. C'est donc un prisme rhombique.

2. La figure 119 montre un cristal de blende ou sulfure de zinc, ZnS. Les éléments de symétrie sont quatre axes polaires d'ordre 3, trois axes binaires et six miroirs. Ce cristal appartient à la classe $3L_4^2 4L^3 6P$ du système cubique. Il y a deux faces différentes. Cette combinaison comprend donc deux formes simples *a* et *T*. D'après le

Tableau 6

Formes simples des systèmes triclinique, monoclinique et rhombique

Notations	Types de symétrie							
	Système triclinique		Système monoclinique			Système rhombique		$3L^2 3PC$
	L^1	C	L^2	P	L^2PC	$3L^2$	$L^2 2P$	
(hkl)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Dièdre (2)	Dièdre (2)	Prisme rhombique (4)	Tétraèdre rhombique (4)	Pyramide rhombique (4)	Bipyramide rhombique (4)
(0kl)	»	»	»	»	Prisme rhombique (4)	Prisme rhombique (4)	Dièdre (2)	Prisme rhombique (4)
(h0l)	»	»	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Prisme rhombique (4)	»	»
(hk0)	»	»	Dièdre (2)	Dièdre (2)	Prisme rhombique (4)	Prisme rhombique (4)	Prisme rhombique (4)	»
(100)	»	»	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)
(010)	»	»	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	»	»	»	»
(001)	»	»	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	»	»	Monoèdre (1)	»

Tableau 7

Formes simples du système tétragonal

	L^4	$L^4 4L^2$	L^4PC	$L^4 4P$	$L^4 4L^2 5PC$	L_4^2	$L_4^2 2L^2 2P$
(hkl)	Pyramide tétragonale (4)	Trapézoèdre tétragonal (8)	Bipyramide tétragonale (8)	Pyramide bitétragonale (8)	Bipyramide bitétragonale (16)	Tétraèdre tétragonal (4)	Scalénoèdre tétragonal (8)
(hhl)	»	Bipyramide tétragonale (8)	»	Pyramide tétragonale (4)	Bipyramide tétragonale (8)	»	Tétraèdre tétragonal (4)
(h0l)	»	»	»	»	»	»	Bipyramide tétragonale (8)
(hk0)	Prisme tétragonal (4)	Prisme bitétragonal (8)	Prisme tétragonale (4)	Prisme bitétragonal (8)	Prisme bitétragonale (8)	Prisme tétragonal (4)	Prisme bitétragonal (8)
(110)	»	Prisme tétragonal (4)	»	Prisme tétragonal (4)	Prisme tétragonal (4)	»	Prisme tétragonal (4)
(100)	»	»	»	»	»	»	»
(001)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)

Tableau 8

Formes simples du système trigonal

	L^3	$L^3 3L^2$	$L^3 3P$	$L^3_6 C$	$L^3_6 3L^2 3PC$
(hikl)	Pyramide trigonale (3)	Trapézoèdre trigonal (6)	Pyramide bitrigonale (6)	Rhomboèdre (6)	Scalénoèdre bitrigonal (12)
(h0$\bar{h}$l)	»	Rhomboèdre (6)	Pyramide trigonale (3)	»	Rhomboèdre (6)
(h.h.2$\bar{h}$.l)	»	Bipyramide trigonale (6)	Pyramide hexagonale (6)	»	Bipyramide hexagonale (12)
(hik0)	Prisme trigonal (3)	Prisme bitrigonal (6)	Prisme bitrigonal (6)	Prisme hexagonal (6)	Prisme bihexagonal (12)
(10$\bar{1}$0)	»	Prisme hexagonal (6)	Prisme trigonal (3)	»	Prisme hexagonal (6)
(11$\bar{2}$0)	»	Prisme trigonal (3)	Prisme hexagonal (6)	»	» »
(0001)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)

Tableau 9

Formes simples du système hexagonal

	L^6	$L^6 6L^2$	$L^6 PC$	$L^6 6P$	$L^6 6L^2 7PC$	$L^3 P$	$L^3 3L^2_4 P$
(hikl)	Pyramide hexagonale (6)	Trapézoèdre hexagonal (12)	Bipyramide hexagonale (12)	Pyramide bihexagonale (12)	Bipyramide bihexagonale (24)	Bipyramide trigonale (6)	Bipyramide bitrigonale (12)
(h0$\bar{h}$l)	»	Bipyramide hexagonale (12)	»	Pyramide hexagonale (6)	Bipyramide hexagonale (12)	»	Bipyramide hexagonale (12)
(h.h.$\overline{2h}$.l)	»	»	»	»	»	»	Bipyramide trigonale (6)
(hikl)	Prisme hexagonal (6)	Prisme bihexagonal (12)	Prisme hexagonal (6)	Prisme bihexagonal (12)	Prisme bihexagonal (12)	Prisme trigonal (3)	Prisme bitrigonal (6)
($10\overline{1}0$)	»	Prisme hexagonal (6)	»	Prisme hexagonal (6)	Prisme hexagonal (6)	»	Prisme hexagonal (6)
($11\overline{2}0$)	»	»	»	»	»	»	Prisme trigonal (3)
(0001)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Monoèdre (1)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)	Pinacoïde (2)

Formes simples du système cubique

	$3L^2 4L^3$	$3L^2 4L_6^3 3PC$	$3L_4^2 4L^3 6P$	$3L^4 4L^3 6L^2$	$3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$
(hkl)	Pentagone-tritétra-èdre (12)	Bidodéca-èdre (24)	Hexatétra-èdre (24)	Pentagone-triocta-èdre (24)	Hexaocta-èdre (48)
(hlk)	Tétragone-tritétra-èdre (12)	Trigone-triocta-èdre (24)	Tétragone-tritétra-èdre (12)	Trigone-triocta-èdre (24)	Trigone-triocta-èdre (24)
(hkk)	Trigone-tritétra-èdre (12)	Tétragone-triocta-èdre (24)	Trigone-tritétra-èdre (12)	Tétragone-triocta-èdre (24)	Tétragone-triocta-èdre (24)
(111)	Tétraèdre (4)	Octaèdre (8)	Tétraèdre (4)	Octaèdre (8)	Octaèdre (8)
(hk0)	Pentagone-dodéca-èdre (12)	Pentagone-dodéca-èdre (12)	Tétrahexa-èdre (24)	Tétrahexa-èdre (24)	Tétrahexa-èdre (24)
(110)	Rhombo-dodéca-èdre (12)	Rhombo-dodéca-èdre (12)	Rhombo-dodéca-èdre (12)	Rhombo-dodéca-èdre (12)	Rhombo-dodéca-èdre (12)
(010)	Hexaèdre (cube) (6)	Hexaèdre (cube) (6)	Hexaèdre (cube) (6)	Hexaèdre (cube) (6)	Hexaèdre (cube) (6)

nombre des faces, nous trouvons que *a* correspond à un cube (six faces) et *T* à un tétraèdre (quatre faces).

L'étude peut être parfois plus simple, mais quelquefois elle se complique. C'est en particulier le cas des combinaisons à cubes. Dans ces combinaisons entrent plusieurs formes ayant le même nombre de faces, si bien que ce nombre perd sa valeur identificatrice.

Les tableaux 6 à 10 donnent les formes simples et leurs nombres entre parenthèses pour tous les systèmes de symétrie.

Dans certaines nomenclatures les prismes, pyramides et bipyramides sont groupés en formes de premier, deuxième et troisième type. Cette subdivision est supprimée dans la nomenclature admise en U.R.S.S., mais on la rencontre encore souvent dans la littérature. Nous estimons donc nécessaire d'en donner une explication.

Les formes du premier type sont celles dont les faces coupent les axes *I* et *II* sous des angles égaux. Le prisme tétragonal de premier type a pour notation {110}, le prisme hexagonal, $\{11\bar{2}0\}$.

Les formes de deuxième type sont celles dont les faces sont perpendiculaires aux axes *I* et *II* dans le système tétragonal; notation {100}. Dans le système hexagonal leurs faces coupent les axes *I* et *III* sous des angles égaux, le deuxième angle coupant le demi-axe *III* négatif; notation $\{10\bar{1}0\}$.

Les formes de troisième type sont celles dont les faces coupent les axes horizontaux (*I* et *II* dans le système tétragonal, *I*, *II* et

III dans le système hexagonal) sous des angles inégaux (fig. 120 et 121) ; notations $\{210\}$ et $\{21\bar{3}0\}$.

D'après l'orientation par rapport aux axes cristallographiques, les pinacoïdes peuvent également être du premier type, deuxième type, etc. Certaines formes simples, tel le tétraèdre, le pentagone-dodécaèdre, le rhomboèdre, sont considérées comme positives ou négatives suivant leur orientation.

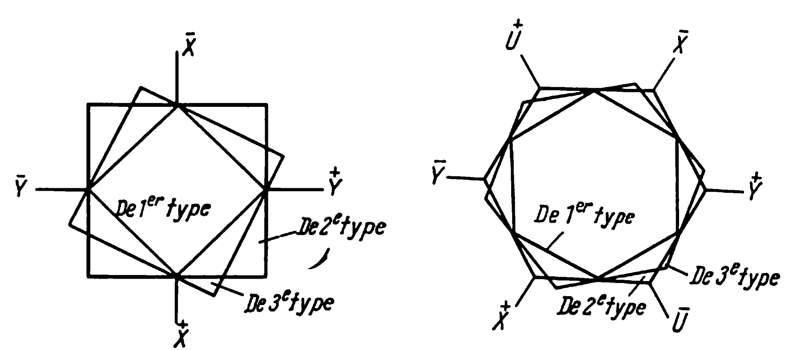


Fig. 120. Divers types de forme du système tétragonal

Fig. 121. Divers types de forme du système hexagonal

Le tétraèdre, le trigone-tritétraèdre, le tétragone-tritétraèdre et l'hexatétraèdre sont p o s i t i f s s'ils ont respectivement pour notations $\{111\}$, $\{hkk\}$, $\{hhl\}$ et $\{hkl\}$, et n é g a t i f s si leurs notations sont : $\{1\bar{1}1\}$, $\{h\bar{k}k\}$, $\{h\bar{h}l\}$ et $\{h\bar{k}l\}$.

Le pentagone-dodécaèdre et le bidodécaèdre sont considérés e n p r e m i è r e p o s i t i o n s'ils ont pour notations $\{hk0\}$ et $\{hkl\}$, et ils sont considérés e n d e u x i è m e p o s i t i o n s'ils ont pour notations $\{kh0\}$ et $\{hlk\}$. Le rhomboèdre est de premier type s'il a pour notation $\{h0\bar{h}l\}$ et de deuxième type s'il a pour notation $\{h.h.\overline{2h}.l\}$.

Pour toutes les formes énumérées du système cubique on a : $h > k > l$.

Chapitre X



GROUPEMENT DES FORMES SIMPLES PAR CLASSES CRISTALLINES

Système triclinique

1. Classe monoédrique (symétrie L^1). Cette classe cristalline n'a d'éléments de symétrie que les axes d'ordre 1, ce qui équivaut à l'absence totale de symétrie. Le monoèdre (fig. 107) est la seule forme simple possible. Il a pour notation (hkl), h, k et l étant des nombres entiers quelconques, positifs ou négatifs, y compris ± 1 et 0. Cette classe est très pauvrement représentée.

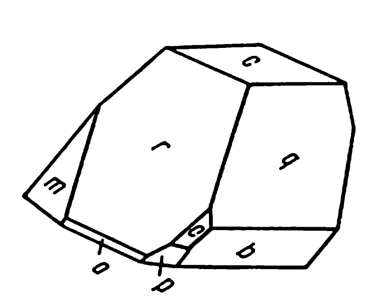


Fig. 122. Hyposulfite de calcium

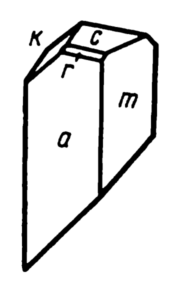


Fig. 123. Ferrocyanure de rubidium

Exemples

1) Hyposulfite de calcium $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$ (fig. 122). On a ici $a : b : c = 0{,}7847 : 1 : 1{,}5179$; $\alpha = 72°24'$; $\beta = 98°32'$; $\gamma = 92°40'$; a {100}, b {010}, c {001}, p {110}, m {1$\bar{1}$0}, o {111}, r {101}, q {011}.

2) Ferrocyanure de rubidium $Rb_4Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ (fig. 123). On a ici $a : b : c = 1{,}9855 : 1 : 1{,}0760$; $\alpha = 96°59'$; $\beta = 109°35'$; $\gamma = 87°11'$; a {100}, c {001}, m {110}, r {101}, k {011}.

Cette classe comprend probablement aussi le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$.

2. Classe pinacoïdale (symétrie *C*). Il n'y a qu'un centre de symétrie. La seule forme simple est le pinacoïde {hkl} où h, k et l sont des nombres entiers quelconques, positifs ou négatifs, y compris ± 1 et 0. On trouve d'assez nombreuses espèces parmi les minéraux et les produits synthétiques (environ 650).

Exemples

1) La chalcanthite ou sulfate de cuivre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (fig. 124). On a ici $a:b:c = 0{,}5721:1:0{,}5554$; $\alpha = 82°05'$; $\beta = 107°08'$;

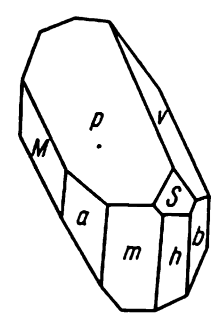


Fig. 124. Chalcanthite

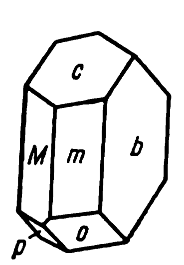


Fig. 125. Albite

$\gamma = 102°41'$. La fig. 124 est une combinaison de 8 pinacoïdes: *a* {100}, *b* {010}, *m* {110}, *M* {1$\bar{1}$0}, *h* {120}, *p* {1$\bar{1}$1}, *v* {021} *s* {121}.

2) L'albite $NaAlSi_3O_8$ (fig. 125). On a ici $a:b:c = 0{,}6335:1:$ $:0{,}5577$; $\alpha = 94°03'$; $\beta = 116°29'$; $\gamma = 88°09'$. La fig. 125 montre une combinaison de six pinacoïdes: *b* {010}, *c* {001}, *m* {110}, *M* {1$\bar{1}$0}, *o* {11$\bar{1}$}, *p* {1$\bar{1}\bar{1}$}.

Les cristaux de l'acide borique $B(OH)_3$ font également partie de cette classe.

Système monoclinique

3. Classe diédrique axiale (symétrie L^2). Il y a un axe binaire (axe polaire). Cette classe comprend trois formes simples:

1) le monoèdre {010} ou {0$\bar{1}$0};
2) le pinacoïde {100}, {001}, {h01};
3) le dièdre {0kl}, {hk0}, {hkl}, qui est la forme générale.

Des combinaisons énantiomorphes sont possibles. De nombreuses espèces cristallisent dans cette classe (environ 200).

Exemples

1) Acide tartrique dextrogyre et lévogyre $C_4H_6O_6$ (fig. 126); $a:b:c = 1{,}2747:1:1{,}0266$; $\beta = 100°17'$. La fig. 126 montre une combinaison de quatre pinacoïdes: *a* {100}, *c* {001}, *r* {101} et ρ {10$\bar{1}$}, et de 3 dièdres: *m* {110} et {1$\bar{1}$0}, μ {1$\bar{1}$0} et {110}, *q* {011} et {0$\bar{1}$1}.

2) Lactose (sucre de lait) $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$ (fig. 127). On a ici $a:b:c = 0{,}3077:1:0{,}2143$; $\beta = 109°47'$. La fig. 127 représente les

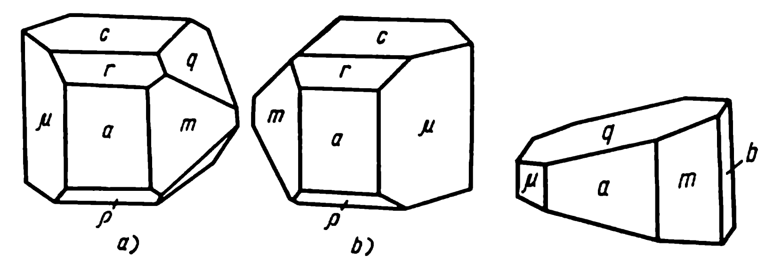


Fig. 126. Acide tartrique: *a*) dextrogyre; *b*) lévogyre

Fig. 127. Lactose

monoèdres *b* {010} et β {0$\bar{1}$0}, le pinacoïde *a* {100} et les dièdres *m* {110}, μ {1$\bar{1}$0} et *q* {0$\bar{1}$1}. On ne voit que deux arêtes de la face β sur la fig. 127.

Cette classe comprend la saccharose et la l-cocaïne.

4. Classe diédrique sans axes (symétrie *P*). Il y a un miroir. Cette classe comprend trois formes simples: 1) monoèdre {100}, {$\bar{1}$00}, {001}, {00$\bar{1}$}, {h0l}; 2) pinacoïde {010} et 3) dièdre {0kl}, {hk0}, {hkl}, forme générale.

Très peu de représentants dans cette classe.

Exemple

Tétrathionate de potassium $K_2S_4O_6$. On a ici $a:b:c = 0{,}9302:$ $:1:1{,}2666$; $\beta = 104°16'$. La fig. 128 montre une combinaison de trois monoèdres: *a* {$\bar{1}$00}, α {$\bar{1}$00} et *c* {001}, et de six dièdres *m* {110}, μ {1$\bar{1}$0}, *q* {011}, *v* {11$\bar{3}$}, *o* {11$\bar{1}$} et *p* {$\bar{1}$1$\bar{1}$}. Les formes α, μ et *p* ne sont pas visibles sur la figure.

5. Classe rhombo-prismatique (symétrie L^2PC). Il y a un axe binaire, un miroir perpendiculaire à l'axe et un centre de symétrie au point d'intersection de l'axe avec le miroir. Cette classe comprend deux formes simples: 1) pinacoïde {100}, {010}, {001}, {h0l} et 2) prisme rhombique {0kl}, {hk0}, {hkl} est la forme générale. Toutes les faces perpendiculaires ou parallèles au miroir sont des faces du pinacoïde. Les faces qui coupent l'axe et le miroir obliquement sont des faces du prisme rhombique.

C'est la plus représentative des 32 classes cristallines : le nombre d'espèces dépasse 3000.

Exemples

1) Réalgar AsS (fig. 129). On a ici $a : b : c = 1,4403 : 1 : 0,9729$; $\beta = 113°55'$. La fig. 129 montre une combinaison de deux pinacoïdes : *r* {010} et *c* {001} et de quatre prismes rhombiques : *m* {110}, *l* {210}, *n* {011} et *s* $\{1\bar{1}1\}$.

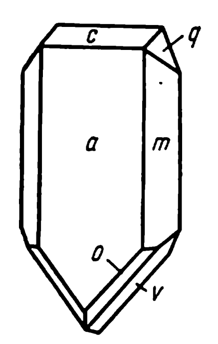


Fig. 128. Tétrathionate de potassium

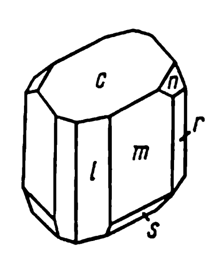


Fig. 129. Réalgar

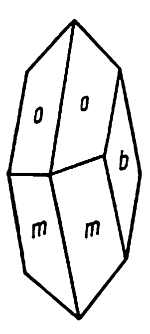


Fig. 130. Gypse

2) Gypse (sulfate de calcium) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (fig. 130). On a ici $a : b : c = 0,6895 : 1 : 0,4132$; $\beta = 98°58'$. La fig. 130 montre une combinaison d'un pinacoïde *b* {010} et de deux prismes rhombiques, *m* {110} et *o* {111}.

De très nombreux minéraux et autres espèces chimiques cristallisent dans cette classe, tels l'acide salicylique, la phénacétine, les sulfites, les hyposulfites, les ferrocyanures et ferricyanures, le borax, l'acide oxalique bihydraté, la naphtaline.

Système rhombique

6. Classe rhombo-tétraédrique (symétrie $3L^2$, fig. 131). Il y a trois axes binaires perpendiculaires entre eux. Cette classe comprend trois formes simples :

1) pinacoïde {100}, {010}, {001} ;

2) prisme rhombique {0kl}, {h0l}, {hk0} ;

3) tétraèdre rhombique dextrogyre {hkl} et lévogyre $\{h\bar{k}l\}$ qui est la forme générale.

Cette classe a de nombreux représentants (environ 450).

Exemples

1) Tartrate d'antimonyle et de potassium $C_4H_4O_6(SbO)K \cdot H_2O$ (fig. 132). On a ici $a : b : c = 0,9578 : 1 : 1,1048$. La fig. 132 montre une combinaison d'un pinacoïde *c* {001}, d'un prisme rhombique

m {110} et de deux tétraèdres rhombiques, l'un dextrogyre *o* {111} et l'autre lévogyre ω $\{1\bar{1}1\}$.

2) Epsomite ou sulfate de magnésium $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. On a ici $a:b:c = 0{,}9901:1:0{,}5709$. La fig. 133 montre une combinaison

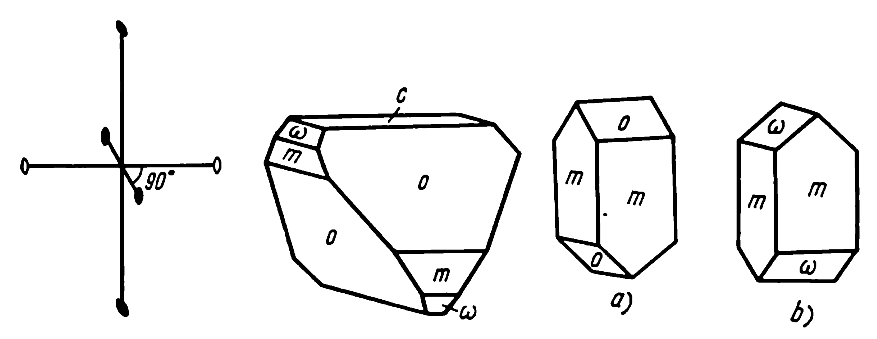


Fig. 131. Eléments de symétrie de la classe $3L^2$

Fig. 132. Tartrate d'antimonyle et de potassium

Fig. 133. Epsomite

dextrogyre (*a*) et une combinaison lévogyre (*b*) d'un prisme rhombique *m* { 110 } et d'un tétraèdre rhombique *o* { 111 } ou ω $\{1\bar{1}1\}$.

Cette classe contient de nombreux alcaloïdes: strychnine, codéine, chlorhydrate de cocaïne, etc.

7. Classe rhombo-pyramidale (symétrie $L^2 2P$

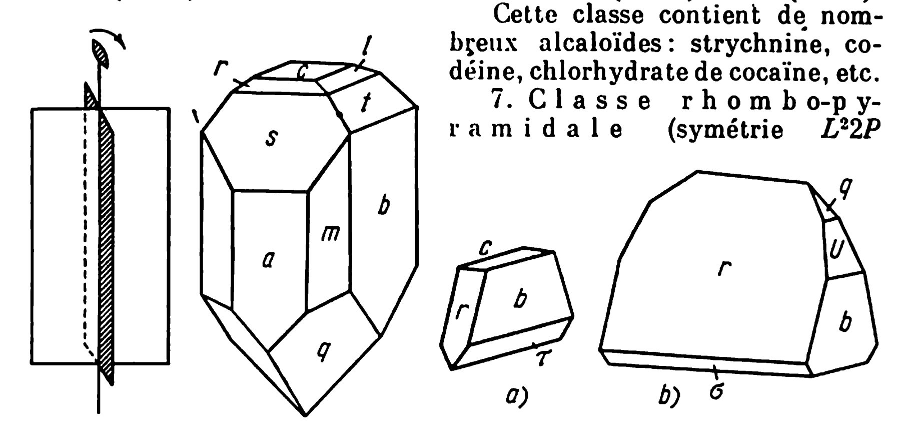


Fig. 134. Eléments de symétrie de la classe $L^2 2P$

Fig. 135. Calamine

Fig. 136. Struvite

fig. 134). Deux miroirs se coupent sur l'axe binaire. Cette classe cristalline comprend 5 formes simples:

1) monoèdre {001}, $\{00\bar{1}\}$;
2) pinacoïde {100}, {010};

3) dièdre {0kl} et {h01};
4) prisme rhombique {hk0};
5) pyramide rhombique {hkl}, forme générale.
Peu de représentants dans cette classe (environ 50).

Exemples

1) Calamine $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$. On a ici $a:b:c$ 0,7835: :1:1,4778. La fig. 135 montre une combinaison d'un monoèdre *c* {001}, de deux pinacoïdes *a* {100} et *b* {010}, d'un prisme rhombique *m* {110}, de quatre dièdres *s* {301}, *r* {101}, *t* {031} et *l* {011} et d'une pyramide rhombique *q* {12$\bar{1}$}.

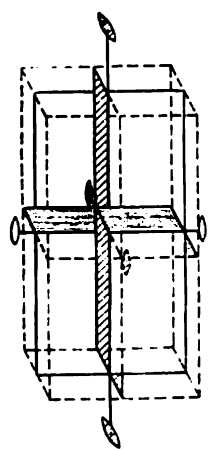


Fig. 137. Eléments de symétrie de la classe $3L^23PC$

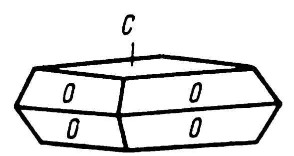


Fig. 138. Iode

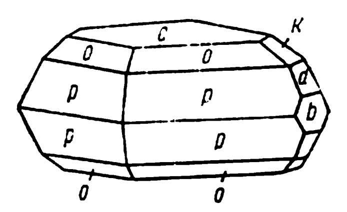


Fig. 139. Chlorure de plomb

2) Struvite, phosphate double d'ammonium et de magnésium, $(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O$. On a ici $a:b:c = 0{,}5667:1:0{,}9121$. La fig. 136, *a* montre une combinaison obtenue avec une solution aqueuse en présence de sulfate de magnésium: c'est une association du monoèdre *c* {001}, du pinacoïde *b* {010} et des dièdres *r* {101} et τ {02$\bar{1}$}.

Les cristaux réels de ce minéral (la struvite) ont l'aspect indiqué sur la fig. 136, *b*: monoèdre γ {00$\bar{1}$}, pinacoïde *b* {010} et quatre dièdres *q* {011}, *u* {041}, σ {10$\bar{3}$} et *r* {101}. La forme γ n'est pas visible sur la figure. La lazurite, azotate d'argent naturel $AgNO_3$, cristallise dans cette classe.

8. C l a s s e r h o m b o - b i p y r a m i d a l e (symétrie $3L^23PC$, fig. 137). Trois miroirs perpendiculaires entre eux et se coupant suivant trois axes binaires et un centre de symétrie.

Cette classe comprend trois formes simples :
1) pinacoïde {100}, {010}, {001} ;
2) prisme rhombique {0kl}, {h0l}, {hk0} ;
3) bipyramide rhombique {hkl}, forme générale.
La classe a de très nombreux représentants (environ 1500). C'est la plus nombreuse après la classe L^2PC.
On y trouve de nombreux minéraux et des espèces très connues, par exemple le permanganate de potassium $KMnO_4$, l'azotate de potassium KNO_3, l'acide acétique, le chlorure mercurique, l'acide oxalique anhydre.

Exemples

1) Iode I. On a ici $a:b:c=0{,}6644:1:1{,}3653$. La fig. 138 montre une combinaison du pinacoïde *c* {001} et de la bipyramide rhombique *o* {111}.
2) Chlorure de plomb $PbCl_2$. On a ici $a:b:c=0{,}5943:1:1{,}1898$. Sur la fig. 139 : les pinacoïdes *b* {010} et *c* {001}, deux prismes rhombiques *k* {012} et *d* {021} et deux bipyramides rhombiques *p* {111} et *o* {112}.

Système tétragonal

9. Classe pyramidale tétragonale (symétrie L^4). Il y a un axe de symétrie quaternaire (axe polaire). Cette classe comprend trois formes simples :
1) monoèdre {001}, {00$\bar{1}$} ;
2) prisme tétragonal {110}, {100}, {hk0} ;
3) pyramide tétragonale {hhl}, {h0l}, {hkl}, forme générale.
Très peu de représentants dans cette classe.

Exemple

Wulfénite ou molybdate de plomb $PbMoO_4$. On a ici $a:c = 1:1{,}5777$. La fig. 140 montre une combinaison de 5 pyramides tétragonales *o* {111}, *ω* {11$\bar{1}$}, *x* {432}, *s* {3$\bar{1}$1} et *e* {10$\bar{1}$}.

10. Classe trapézoédrique tétragonale (symétrie L^44L^2, fig. 141). Il y a un axe quaternaire et quatre axes binaires perpendiculaires au premier.
Cette classe comprend quatre formes simples :
1) pinacoïde {001} ;
2) prisme tétragonal {110}, {100} ;
3) prisme bitétragonal {hk0} ;
4) bipyramide tétragonale {hhl}, {h0l} ;
5) trapézoèdre tétragonal {hkl}, dextrogyre et lévogyre, forme générale.
Peu de représentants dans cette classe.

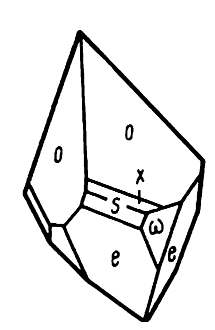


Fig. 140. Wulfénite

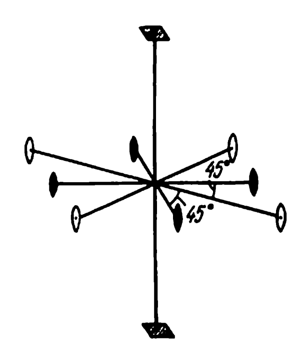


Fig. 141. Eléments de symétrie de la classe $L^4 4L^2$

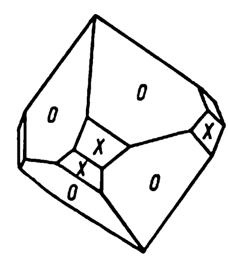


Fig. 142. Trichloroacétate de potassium

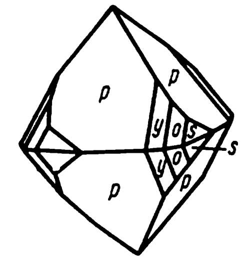


Fig. 143. Scheelite

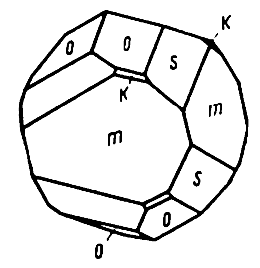


Fig. 144. Erythrite-*i*

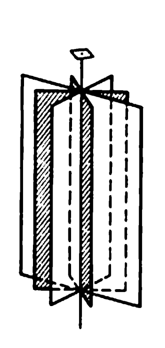


Fig. 145. Eléments de symétrie de la classe $L^4 4P$

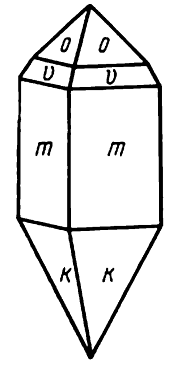


Fig. 146. Succinc-iodimide

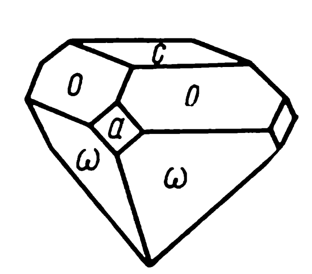


Fig. 147. Pentaérythrite

Exemple

Trichloroacétate de potassium $CCl_3(CO_2K) \cdot CCl_3(CO_2H)$. On a ici $a:c = 1:0{,}7808$. La fig. 142 montre une combinaison de la bipyramide tétragonale *o* {111} et du trapézoèdre tétragonal *x* {311}.

11) Classe bipyramidale tétragonale (symétrie L^4PC). Il y a un axe de symétrie quaternaire, un miroir perpendiculaire et un centre de symétrie. Trois formes simples sont possibles :

1) pinacoïde {001} ;
2) prisme tétragonal {110}, {100}, {hk0} ;
3) bipyramide tétragonale {hhl}, {h0l}, {hkl}, forme générale.

Peu de représentants dans cette classe.

Exemples

1) Scheelite ou tungstate de calcium $CaWO_4$. On a ici $a:c = 1:1{,}5268$. La fig. 143 montre une combinaison de quatre bipyramides tétragonales : *p* {101}, *y* {313}, *o* {111}, et *s* {131}.

2) Erythrite-*i* ou tétrahydroxybutane $C_4H_{10}O_4$. On a ici $a:c = 1:0{,}3762$. La fig. 144 montre une combinaison du prisme tétragonal *m* {100} et de trois bipyramides tétragonales *o* {111}, *s* {131} et *k* {311}.

12. Classe pyramidale bitétragonale (symétrie L^44P, fig. 145). Quatre miroirs se coupent sur l'axe polaire d'ordre 4.

Ce groupe comprend 5 formes simples :

1) monoèdre {001}, {$00\bar{1}$} ;
2) prisme tétragonal {110}, {100};
3) prisme bitétragonal {hk0} ;
4) pyramide tétragonale {hhl}, {h0l} ;
5) pyramide bitétragonale {hkl}, forme générale.

Peu de représentants dans cette classe.

Exemples

1) Succine-iodimide $C_4H_4O_2NI$. On a ici $a:c = 1:0{,}8733$. La fig. 146 montre une combinaison du prisme tétragonal *m* {110} et de trois pyramides tétragonales *o* {111}, *v* {221} et *k* {$22\bar{1}$}.

2) Pentaérythrite $C(CH_2 \cdot OH)_4$. On a ici $a:c = 1:1{,}0236$. La fig. 147 montre une combinaison du monoèdre *c* {001}, du prisme tétragonal *a* {100} et de deux pyramides tétragonales *o* {111} et ω {$11\bar{1}$}.

13. Classe bipyramidale bitétragonale (symétrie L^44L^25PC, fig. 148). Il y a un axe quaternaire, quatre axes

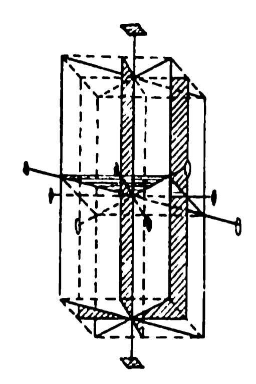


Fig. 148. Eléments de symétrie de la classe $L^4 4L^2 5PC$

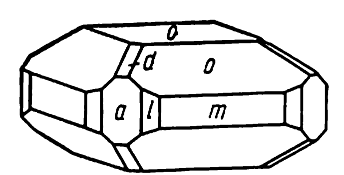


Fig. 149. Vésuvianite

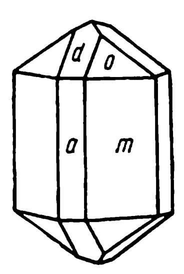


Fig. 150. Cassitérite

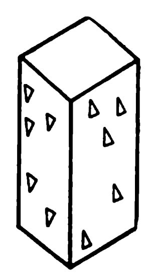


Fig. 151. Alumino-silicate de calcium

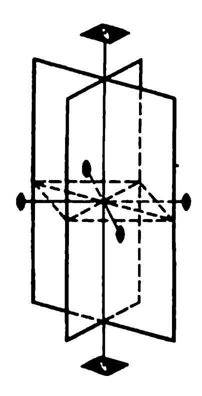


Fig. 152. Eléments de symétrie de la classe $L_i^4 2L^2 2P$

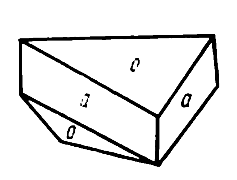


Fig. 153. Cyanure de mercure

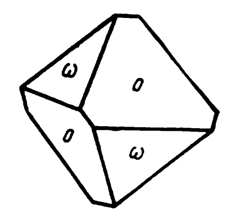


Fig. 154. Chalcopyrite

binaires qui lui sont perpendiculaires, 5 miroirs et un centre de symétrie. Cette catégorie comprend 5 formes simples:

1) pinacoïde {001};
2) prisme tétragonal {110}, {100};
3) prisme bitétragonal {hk0};
4) pyramide tétragonale {hhl}, {h0l};
5) bipyramide bitétragonale {hkl}, forme générale.

Cette classe est la plus abondante du système tétragonal, mais le nombre de représentants est tout de même très faible.

Exemples

1) Vésuvianite $Ca_3Al_3(OH)_4[SiO_4]_2$. On a ici $a:c = 1:0,535$ à 0,5372. Sur la fig. 149: le pinacoïde *c* {001}, prismes tétragonaux *a* {100} et *m* {110}, prisme bitétragonal *l* {210} et bipyramides tétragonales *o* {111} et *d* {101}.

2) Cassitérite SnO_2. On a ici $a:c = 1:0,6723$. Sur la fig. 150: prismes tétragonaux *a* {100} et *m* {110} et bipyramides tétragonales *o* {111} et *d* {101}.

14. Classe tétraédrique tétragonale (symétrie L_4^2). Il y a un axe quaternaire de symétrie composée.

Cette catégorie comporte trois formes simples possibles:

1) pinacoïde {001};
2) prisme tétragonal {110}, {100}, {hk0};
3) tétraèdre tétragonal {hhl}, {h0l} et {hkl}, forme générale.

On connaît un représentant de cette classe qui a été trouvé par Sigismond Weiberg. C'est l'aluminosilicate de calcium artificiel $Ca_2Al[SiAlO_7]$. La symétrie a été établie à l'aide de figures de corrosion (fig. 151).

15. Classe scalénoédrique tétragonale (symétrie $L_4^2 2L^2 2P$, fig. 152). Il y a un axe quaternaire de symétrie composée, deux axes binaires qui lui sont perpendiculaires et deux miroirs se coupant sur l'axe quaternaire.

Dans cette catégorie 6 formes simples sont possibles:

1) pinacoïde {001};
2) prisme tétragonal {110};
3) prisme bitétragonal {hk0};
4) bipyramide tétragonale {h0l};
5) tétraèdre tétragonal {hhl};
6) scalénoèdre tétragonal {hkl}, forme générale.

Cette classe est relativement abondante (environ 20 représentants).

Exemples

1) Cyanure de mercure $Hg(CH)_2$. On a ici $a:c = 1:0,4596$. Sur la fig. 153: un prisme tétragonal *a* {100} et un tétraèdre tétragonal *o* {111}.

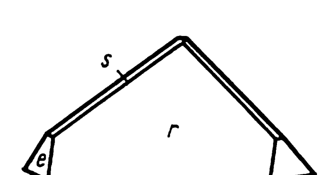


Fig. 155. Iodate de sodium

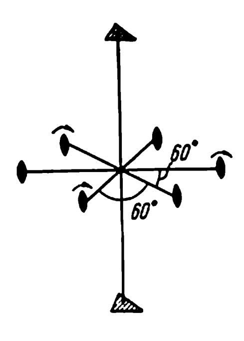


Fig. 156. Eléments de la symétrie de la classe $L^3 3L^2$

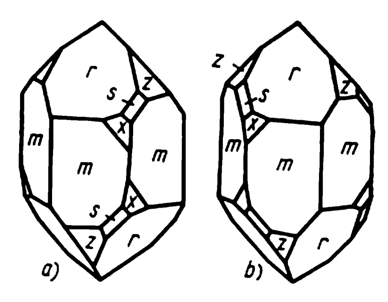


Fig. 157. Quartz: *a*) dextrogyre; *b*) lévogyre

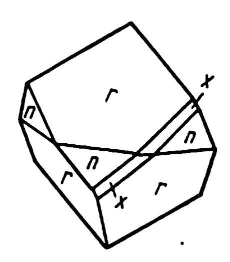


Fig. 158. Cinabre

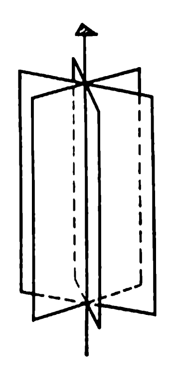


Fig. 159. Eléments de symétrie de la classe $L^3 3P$

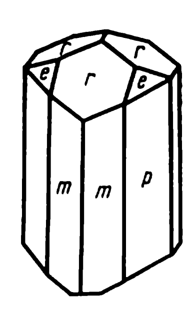


Fig. 160. Tourmaline

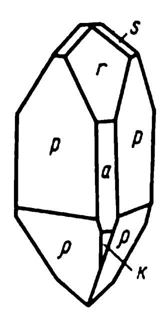


Fig. 161. Tolyl-phényl-cétone

2) Chalcopyrite $CuFeS_2$. On a ici $a:c = 1:0,9856$. Sur la fig. 154 on voit une combinaison de deux tétraèdres tétragonaux, l'un dextrogyre *o* $\{111\}$ et l'autre lévogyre ω $\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

Système trigonal

16. Classe pyramidale trigonale (symétrie L^3). Il y a un axe ternaire (axe polaire). Cette catégorie comprend trois formes simples:

1) monoèdre $\{0001\}$, $\{000\bar{1}\}$;
2) prisme trigonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{01\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, $\{hik0\}$;
3) pyramide trigonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\bar{2}h.l\}$, $\{hikl\}$, forme générale.

Cette classe est très pauvrement représentée.

Exemple

Iodate de sodium $Na_2I_2O_8 \cdot 6H_2O$. On a ici $a:c = 1:1,094$. Sur la fig. 155 : un monoèdre *c* $\{0001\}$ et trois pyramides trigonales *r* $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, *e* $\{0\bar{2}\bar{2}1\}$, *s* $\{213\bar{1}\}$. Le monoèdre *c* $\{0001\}$ n'est pas visible sur la fig. 155.

17. Classe trapézoédrique trigonale (symétrie $L^3\,3L^2$, fig. 156). Il y a un axe d'ordre ternaire et trois axes polaires d'ordre 2 qui lui sont perpendiculaires. Cette catégorie comprend 7 formes simples:

1) pinacoïde $\{0001\}$;
2) prisme trigonal $\{11\bar{2}0\}$;
3) prisme bitrigonal $\{hik0\}$;
4) prisme hexagonal $\{10\bar{1}0\}$;
5) rhomboèdre $\{h0\bar{h}l\}$;
6) bipyramide trigonale $\{h.h.\overline{2h}.l\}$;
7) trapézoèdre trigonal $\{hikl\}$, dextrogyre et lévogyre, c'est la forme générale.

Cette classe est relativement abondante (environ 20 représentants).

Exemples

1) Quartz-béta ou silice pure SiO_2. On a ici $a:c = 1:1,1000$. Sur la fig. 157, *a*: un prisme hexagonal *m* $\{10\bar{1}0\}$, deux rhomboèdres *r* $\{10\bar{1}1\}$ et *z* $\{01\bar{1}1\}$, une bipyramide trigonale *s* $\{11\bar{2}1\}$ et un trapézoèdre trigonal *x* $\{51\bar{6}1\}$. Chez le cristal lévogyre (fig. 157, *b*) les deux dernières formes ont pour notation *s* $\{2\bar{1}\bar{1}1\}$ et *x* $\{6\bar{1}\bar{5}1\}$.

2) Cinabre ou sulfure de mercure HgS. On a ici $a:c = 1:1,1453$. Sur la fig. 158: deux rhomboèdres *r* $\{10\bar{1}1\}$ et *n* $\{20\bar{2}1\}$ et un trapézoèdre trigonal *x* $\{42\bar{6}3\}$.

18. Classe pyramidale bitrigonale (symétrie $L^3 3P$, fig. 159). Trois miroirs se coupant sur l'axe polaire d'ordre 3. Cette classe comprend 7 formes simples:

1) monoèdre {0001}, {000$\bar{1}$};
2) prisme trigonal {10$\bar{1}$0}, {01$\bar{1}$0};
3) prisme hexagonal {11$\bar{2}$0};
4) prisme bitrigonal {hik0};
5) pyramide trigonale {h0$\bar{h}$l}, {0h$\bar{h}$l};
6) pyramide hexagonale {h.h.$\overline{2h}$.l};
7) pyramide bitrigonale {hikl}, forme générale.

Cette classe comprend un petit nombre d'espèces.

Exemples

1) Tourmaline (Na, Ca) (Mg, Fe, Li)$_6$B$_3$Al$_3$Si$_6$(O, OH)$_{30}$. On a ici $a:c = 1:0,4476$. Sur la fig. 160: un prisme trigonal p {01$\bar{1}$0}, un prisme hexagonal m {11$\bar{2}$0} et les pyramides trigonales r {10$\bar{1}$1}, e {02$\bar{2}$1}, ρ {$\bar{1}$01$\bar{1}$} et k {$\bar{0}$11$\bar{2}$}. Les deux dernières formes ne sont pas visibles sur la figure parce qu'elles limitent le cristal par le bas.

2) Tolyl-phényl-cétone $C_{14}H_{15}O$. On a ici $a:c = 1:1,2254$. Sur la fig. 161 : deux prismes trigonaux a {10$\bar{1}$0} et p {1$\bar{1}$00} et les pyramides trigonales r {10$\bar{1}$1}, s {01$\bar{1}$2}, ρ {$\bar{1}$01$\bar{1}$} et k {0$\bar{1}\bar{1}$1}.

19. Classe rhomboédrique (symétrie $L^3_6 C$). Il y a un axe de symétrie composée sénaire et un centre de symétrie. Cette catégorie comprend trois formes simples:

1) pinacoïde {0001};
2) prisme hexagonal {10$\bar{1}$0}, {11$\bar{2}$0}, {hik0};
3) rhomboèdre {h0$\bar{h}$l}, {h.h.$\overline{2h}$.l}, {hikl}, forme générale.

Peu de représentants dans cette classe.

Exemples

1) Dioptase Cu$_6$[Si$_6$O$_{15}$] · 6H$_2$O. On a ici $a:c = 1:0,5342$. Sur la fig. 162: un prisme hexagonal a {11$\bar{2}$0} et les rhomboèdres o {02$\bar{2}$1} et u {$\bar{1}$.14.$\overline{13}$.6}.

2) Phénacite Be$_2$SiO$_4$. On a ici $a:c = 1:0,6611$. Sur la fig. 163: deux prismes hexagonaux m {10$\bar{1}$0} et a {11$\bar{2}$0} et les rhomboèdres x {13$\bar{4}$1}, r {10$\bar{1}$1}, s {21$\bar{3}$1} et d {01$\bar{1}$2}.

20. Classe scalénoédrique bitrigonale (symétrie $L^3_6 3L^2 3PC$, fig. 164). Trois miroirs se coupant sur l'axe L^3_6; trois axes binaires perpendiculaires à cet axe et faisant un angle de 30° avec les miroirs; le centre de symétrie est au point d'intersection. La classe comprend six formes simples:

1) pinacoïde {0001};
2) prisme hexagonal {$10\bar{1}0$}, {$11\bar{2}0$};
3) prisme bihexagonal {hik0};
4) rhomboèdre {$h0\bar{h}l$};
5) bipyramide hexagonale {$h.h.\overline{2h}.l$};
6) scalénoèdre bitrigonal {hikl}, forme générale.

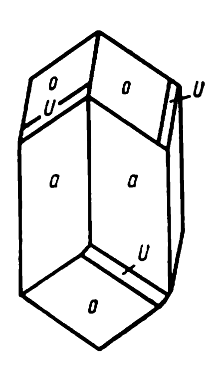


Fig. 162. Dioptase

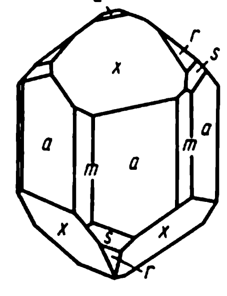


Fig. 163. Phénacite

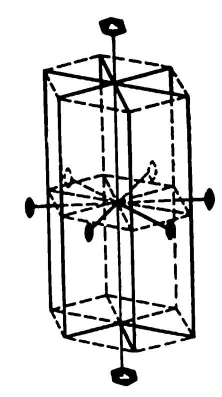


Fig. 164. Eléments de symétrie de la classe $L_6^3 3L^2 3PC$

Parmi les 5 classes du système trigonal, la classe scalénoédrique bihexagonale est la plus nombreuse.

Exemples

1) Hématite Fe_2O_3. On a ici $a : c = 1 : 1{,}3653$. Sur la fig. 165: deux rhomboèdres *r* {$10\bar{1}1$} et *e* {$10\bar{1}4$} et une bipyramide hexagonale *n* {$22\bar{4}3$}. Cette dernière peut être facilement confondue avec le scalénoèdre.

On la distingue du scalénoèdre de la façon suivante: si les arêtes d'intersection des faces du haut et du bas sont perpendiculaires à l'axe L_6^3, on a une bipyramide. Dans le cas contraire, c'est un scalénoèdre.

2) Calcite $CaCO_3$. On a ici $a : c = 1 : 0{,}8543$. Sur la fig. 166: un prisme hexagonal *a* {$11\bar{2}0$} et un scalénoèdre bitrigonal *s* {$21\bar{3}1$}.

Système hexagonal

21. Classe bipyramidale trigonale (symétrie L^3P). On a un axe ternaire et un miroir qui lui est perpendiculaire. Cette classe comprend trois formes simples:

1) pinacoïde {0001};

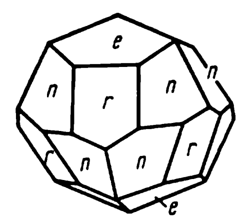


Fig. 165. Hématite

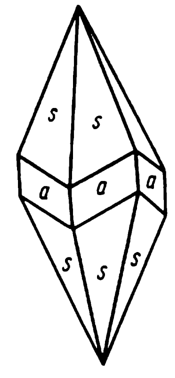


Fig. 166. Calcite

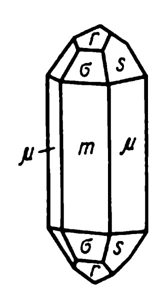


Fig. 167. Phosphate acide d'argent

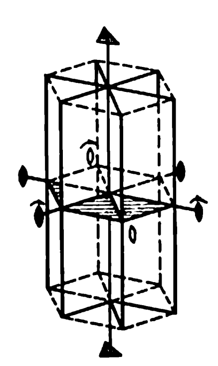


Fig. 168. Eléments de symétrie de la classe $L^3 3L^2 4P$

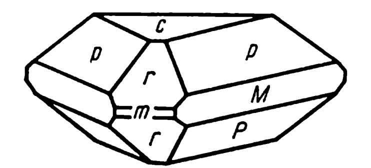


Fig. 169. Bénitoïte

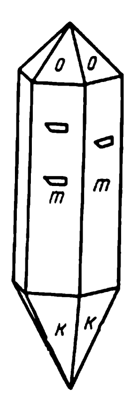


Fig. 170. Tartrate d'antimonyle de strontium

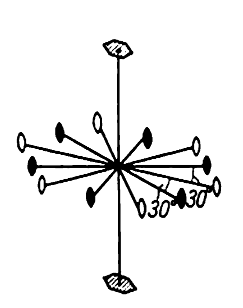


Fig. 171. Eléments de symétrie de la classe $L^6 6L^2$

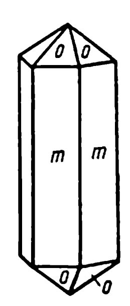


Fig. 172. Silico-molybdate de potassium

2) prisme trigonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{01\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$;

3) bipyramide trigonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\overline{2h}.l\}$, $\{hikl\}$, forme générale.

A cette classe n'appartient qu'une seule espèce qui d'ailleurs a été insuffisamment étudiée au point de vue cristallographique. Il s'agit du phosphate acide d'argent, Ag_2HPO_4. On a ici $a:c = 1:0,7297$. Sur la fig. 167 : deux prismes trigonaux *m* $\{10\bar{1}0\}$ et μ $\{0\bar{1}10\}$ et les bipyramides trigonales *r* $\{10\bar{1}1\}$, *s* $\{0\bar{2}21\}$ et σ $\{20\bar{2}1\}$.

22. Classe bipyramidale bitrigonale (symétrie $L^3 3L^2 4P$, fig. 168). On a un axe ternaire, trois axes binaires et quatre miroirs. La classe comprend 7 formes simples:

1) pinacoïde $\{0001\}$;

2) prisme trigonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{01\bar{1}0\}$;

3) prisme hexagonal $\{11\bar{2}0\}$;

4) prisme bitrigonal $\{hik0\}$;

5) bipyramide trigonale $\{h0\bar{h}l\}$ et $\{0h\bar{h}l\}$;

6) bipyramide hexagonale $\{h.h.\overline{2h}.l\}$;

7) bipyramide bitrigonale $\{hikl\}$, forme générale.

L'unique représentant de la classe, de détermination encore incertaine, est le minéral natif appelé bénitoïte $BaTiSi_3O_9$. On a ici $a:c = 1:0,7319$. Sur la fig. 169 : un pinacoïde *c* $\{0001\}$, les prismes trigonaux *m* $\{10\bar{1}0\}$ et *M* $\{01\bar{1}0\}$ et les bipyramides trigonales *r* $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ et *p* $\{01\bar{1}1\}$.

23. Classe pyramidale hexagonale (symétrie L^6). Il y a un axe polaire d'ordre 6. Cette classe comprend trois formes simples:

1) monoèdre $\{0001\}$ et $\{000\bar{1}\}$;

2) prisme hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$, $\{hik0\}$;

3) pyramide hexagonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\overline{2h}.l\}$, $\{hikl\}$, forme générale.

Les représentants de cette classe sont peu abondants.

Exemple

Tartrate d'antimonyle de strontium $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$. On a ici $a:c = 1:0,8442$. Sur la fig. 170 : un prisme hexagonal *m* $\{10\bar{1}0\}$ et les pyramides hexagonales *o* $\{10\bar{1}1\}$ et *k* $\{20\bar{2}\bar{1}\}$. L'appartenance à cette classe est confirmée par les figures de corrosion.

24. Classe trapézoédrique hexagonale (symétrie $L^6 6L^2$, fig. 171). On a un axe sénaire et six axes binaires qui lui sont perpendiculaires. Cette classe comprend 5 formes simples:

1) pinacoïde $\{0001\}$;

2) prisme hexagonal $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$;

3) prisme bihexagonal $\{hik0\}$;

4) bipyramide hexagonale $\{h0\bar{h}l\}$;
5) trapézoèdre hexagonal $\{hikl\}$, forme générale.
Cette classe a peu de représentants.

Exemple

Silico-molybdate de potassium $K_4Mo_{12}SiO_{40} \cdot 18H_2O$. On a ici $a : c = 1 : 0{,}6809$. Sur la fig. 172: un prisme hexagonal *m* $\{10\bar{1}0\}$ et une bipyramide hexagonale *o* $\{10\bar{1}1\}$. L'appartenance à cette classe est confirmée par les figures de corrosion.

25. Classe bipyramidale hexagonale (symétrie L^6PC). Un axe de symétrie sénaire et un miroir qui lui est perpendiculaire. Le point d'intersection est un centre de symétrie. Cette classe comprend trois formes simples:

1) pinacoïde $\{0001\}$;
2) prisme hexagonal $\{1010\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{hik0\}$;
3) bipyramide hexagonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\overline{2h}.l\}$, $\{hikl\}$, forme générale.

Il y a peu d'espèces entrant dans cette classe.

Exemple

Apatite $Ca_5(Cl, F, OH)(PO_4)_3$. On a ici $a : c = 1 : 0{,}7356$. Sur la fig. 173: un pinacoïde *c* $\{0001\}$, les prismes hexagonaux *m* $\{10\bar{1}0\}$ et *a* $\{11\bar{2}0\}$ et les bipyramides hexagonales *o* $\{10\bar{1}1\}$, *s* $\{11\bar{2}1\}$, *x* $\{3\bar{2}\bar{1}1\}$ et *t* $\{20\bar{2}1\}$.

26. Classe pyramidale bihexagonale (symétrie L^66P, fig. 174). Un axe polaire d'ordre 6 et six miroirs se coupant suivant cet axe.

Le groupe comprend 5 formes simples:

1) monoèdre $\{0001\}$, $\{000\bar{1}\}$;
2) prisme hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$;
3) prisme bihexagonal $\{hik0\}$;
4) pyramide hexagonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\overline{2h}.l\}$;
5) pyramide bihexagonale $\{hikl\}$, forme générale.

Les représentants de cette classe sont peu nombreux.

Exemples

1) Greenockite CdS. On a ici $a : c = 1 : 1{,}6218$. Sur la fig. 175: deux monoèdres *c* $\{0001\}$ et γ $\{000\bar{1}\}$, un prisme hexagonal *m* $\{10\bar{1}0\}$ et les pyramides hexagonales *o* $\{20\bar{2}1\}$, *i* $\{10\bar{1}1\}$, *r* $\{10\bar{1}2\}$ et ω $\{10\bar{1}\bar{1}\}$. La forme γ n'est pas visible sur la figure.

2) Iodure d'argent AgI. On a ici $a : c = 1 : 0{,}8196$. Sur la fig. 176: un monoèdre *c* $\{0001\}$, un prisme hexagonal *a* $\{11\bar{2}0\}$ et les pyramides hexagonales *u* $\{40\bar{4}1\}$, *k* $\{40\bar{4}5\}$ et *s* $\{20\bar{2}3\}$.

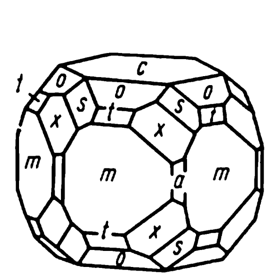


Fig. 173. Apatite

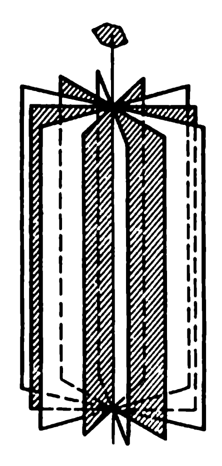


Fig. 174. Eléments de symétrie de la classe $L^6 6P$

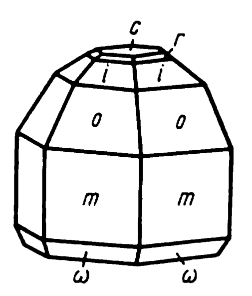


Fig. 175. Greenockite

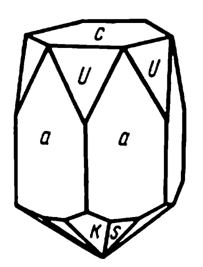


Fig. 176. Iodure d'argent

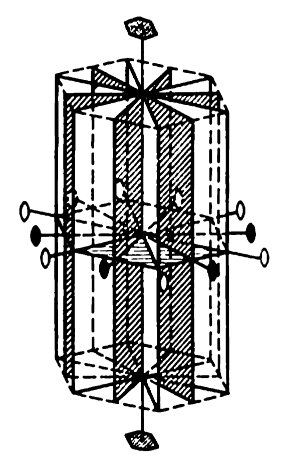


Fig. 177. Eléments de symétrie de la classe $L^6 6L^2 7PC$

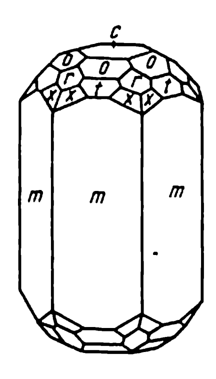


Fig. 178. Béryl

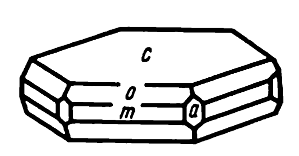


Fig. 179. Iodoforme

27. Classe bipyramidale bihexagonale (symétrie $L^6 6L^2 7PC$, fig. 177). Il y a un axe sénaire, six axes binaires qui lui sont perpendiculaires, sept miroirs et un centre de symétrie.

Cette catégorie comprend 5 formes simples:

1) pinacoïde $\{0001\}$;
2) prisme hexagonal $\{10\bar{1}0\}$, $\{11\bar{2}0\}$;
3) prisme bihexagonal $\{hik0\}$;
4) bipyramide hexagonale $\{h0\bar{h}l\}$, $\{h.h.\overline{2h}.l\}$;
5) bipyramide bihexagonale $\{hikl\}$, forme générale.

C'est la plus nombreuse classe du système hexagonal.

Exemples

1) Béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. On a ici $a:c = 1:0{,}4989$.

Sur la fig. 178: un pinacoïde c $\{0001\}$, un prisme hexagonal m $\{10\bar{1}0\}$, les bipyramides hexagonales o $\{10\bar{1}1\}$, t $\{20\bar{2}1\}$ et r $\{11\bar{2}1\}$ et la bipyramide bihexagonale x $\{3\bar{2}11\}$.

2) Iodoforme CHI_3. On a ici $a:c = 1:1{,}1084$. Sur la fig. 179: un pinacoïde c $\{0001\}$, les prismes hexagonaux m $\{10\bar{1}0\}$ et a $\{11\bar{2}0\}$ et la bipyramide hexagonale o $\{10\bar{1}1\}$.

Système cubique

28. Classe tritétraédrique (symétrie $3L^2 4L^3$, fig. 180). Il y a trois axes binaires et quatre axes polaires d'ordre 3.

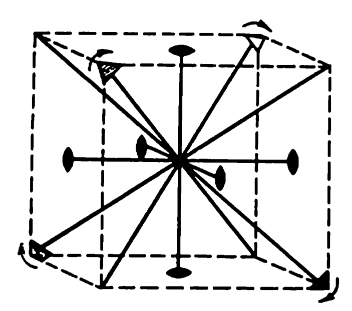


Fig. 180. Eléments de symétrie de la classe $3L^2 4L^3$

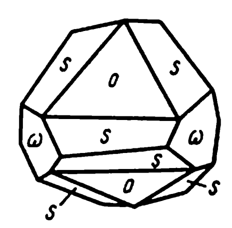


Fig. 181. Azotate de plomb

Cette classe possède 7 formes simples comme toutes les autres classes du système cubique:

1) cube $\{100\}$;
2) rhombo-dodécaèdre $\{110\}$;
3) pentagone-dodécaèdre $\{hk0\}$, $\{kh0\}$;
4) tétraèdre $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$;
5) trigone-tritétraèdre $\{hkk\}$, $\{h\bar{k}k\}$;

6) tétragone-tritétraèdre {hhl}, {h$\bar{h}$l};

7) pentagone-tritétraèdre: dextrogyre {khl} et lévogyre {hkl}, forme générale.

(Dans les notations des formes simples du système cubique, on pose h > k > l.)

Exemples

1) Azotate de plomb $Pb(NO_3)_2$. Sur la fig. 181 : un pentagone-tritétraèdre *s* {10.5.6} et les tétraèdres *o* {111} et ω {1$\bar{1}$1}.

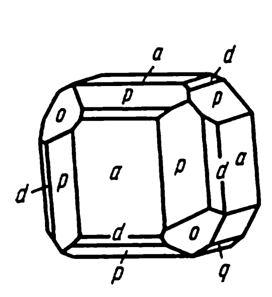


Fig. 182. Chlorate de sodium

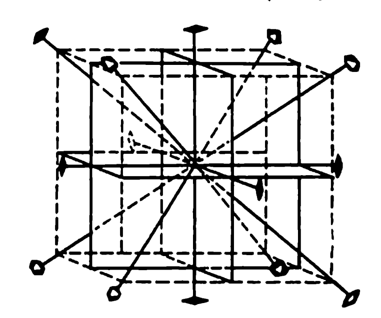


Fig. 183. Eléments de symétrie de la classe $3L^2 4L_6^3 3PC$

2) Chlorate de sodium $NaClO_3$. Sur la fig. 182: le cube *a* {100}, le pentagone-dodécaèdre *p* {201}. le rhombo-dodécaèdre *d* {110} et le tétraèdre *o* {1$\bar{1}$1}.

29. Classe bidodécaédrique (symétrie $3L^2 4L_6^3 3PC$, fig. 183). La somme des miroirs orthogonaux aux axes binaires fait apparaître un centre de symétrie.

Les axes ternaires se transforment donc en un axe de symétrie composée sénaire.

Ce groupe comprend 7 formes simples:

1) cube {100};

2) rhombo-dodécaèdre {110};

3) pentagone-dodécaèdre {hk0} et {h0k};

4) octaèdre {111};

5) tétragone-trioctaèdre {hkk};

6) trigone-trioctaèdre {hhk};

7) bidodécaèdre {hkl}, {hlk}, forme générale (dans deux positions différentes).

Exemples

1) Pyrite FeS_2. Sur la fig. 184: octaèdre *o* {111} et pentagone-dodécaèdre *p* {210}. Cette combinaison a reçu le nom « d'icosaèdre minéral » (polyèdre à 20 faces).

2) Cobaltine CoAsS. Sur la fig. 185 : cube *a* {100}, octaèdre *o* {111} et pentagones-dodécaèdres *p* {210} et *q* {410}.

30. C l a s s e h e x a t é t r a é d r i q u e (symétrie $3L_4^2 4L^3 6P$, fig. 186). Les axes ternaires sont polaires; les miroirs faisant un angle de 45° avec les axes binaires transforment ceux-ci en des axes de symétrie composée quaternaire.

Ce groupe comprend 7 formes simples suivantes :

1) cube {100} ;
2) rhombo-dodécaèdre {110} ;
3) tétrahexaèdre {hk0} ;
4) tétraèdre {111}, $\{1\bar{1}1\}$;
5) trigone-tritétraèdre {hkk}, $\{h\bar{k}k\}$;
6) tétragone-tritétraèdre {hhl}, $\{h\bar{h}l\}$;
7) hexatétraèdre {hkl} et $\{h\bar{k}l\}$, forme générale.

E x e m p l e s

1) Sphalérite ou blende ZnS. Sur la fig. 187 : cube *a* {100}, rhombo-dodécaèdre *d* {110}, deux tétraèdres *o* {111} et ω $\{1\bar{1}1\}$ et deux trigones-tritétraèdres *k* {311} et *i* $\{2\bar{1}1\}$.

2) Tétraédrite ou panabase $Cu_8(SbAs)_2S_7$. Sur la fig. 188 : rhombo-dodécaèdre *d* {110}, tétraèdre *o* {111} et trigone-tritétraèdre *i* {211}.

31. C l a s s e t r i o c t a é d r i q u e (symétrie $3L^4 4L^3 6L^2$, fig. 189). Il y a trois axes quaternaires, quatre axes ternaires et six axes binaires, sans miroirs ni centre de symétrie.

Cette classe comprend les 7 formes simples suivantes :

1) cube {100} ;
2) rhombo-dodécaèdre {110} ;
3) tétrahexaèdre {hk0} ;
4) octaèdre {111} ;
5) tétragone-trioctaèdre {hkk} ;
6) trigone-trioctaèdre {hhl} ;
7) pentagone-trioctaèdre : dextrogyre {hlk} et lévogyre {hkl}, forme générale.

E x e m p l e s

1) Cuprite, oxyde de cuivre, Cu_2O. La fig. 190 montre une combinaison du cube *a* {100}, de l'octaèdre *o* {111} et du pentagone-trioctaèdre *z* {968}.

2) Chlorure d'ammonium NH_4Cl. La fig. 191 montre la combinaison du tétragone-trioctaèdre *i* {211} et du pentagone-trioctaèdre *x* {875}.

32. C l a s s e h e x a o c t a é d r i q u e (symétrie $3L^4 4L_6^3 6L^2 9PC$, fig. 192). A la combinaison d'axes de la classe précé-

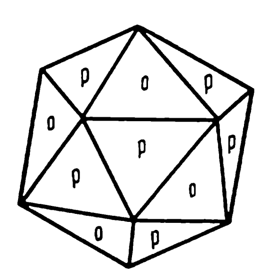


Fig. 184. Pyrite

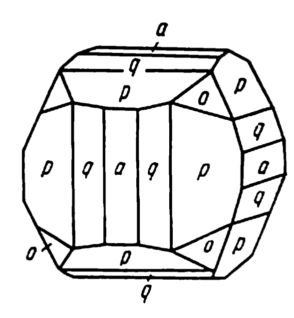


Fig. 185. Cobaltine

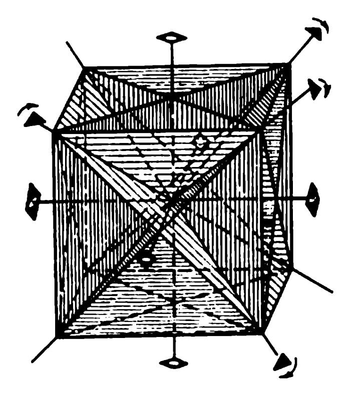


Fig. 186. Eléments de symétrie de la classe $3L_4^4 4L^3 6P$

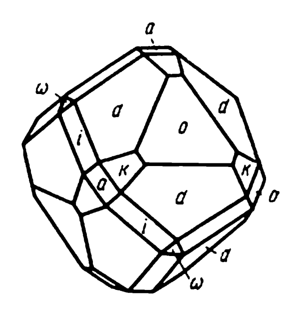


Fig. 187. Blende

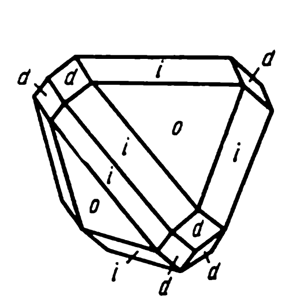


Fig. 188. Tétraédrite (panabase)

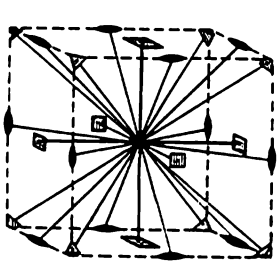


Fig. 189. Eléments de symétrie de la classe $3L^4 4L^3 6L^2$

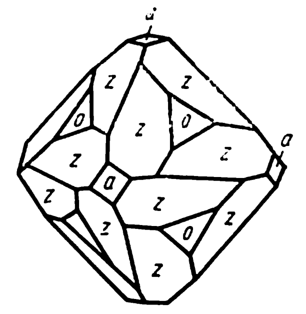


Fig. 190. Cuprite

dente viennent s'ajouter 9 miroirs. Le point d'intersection devient un centre de symétrie, et les axes ternaires se transforment en axes de symétrie composée sénaires.

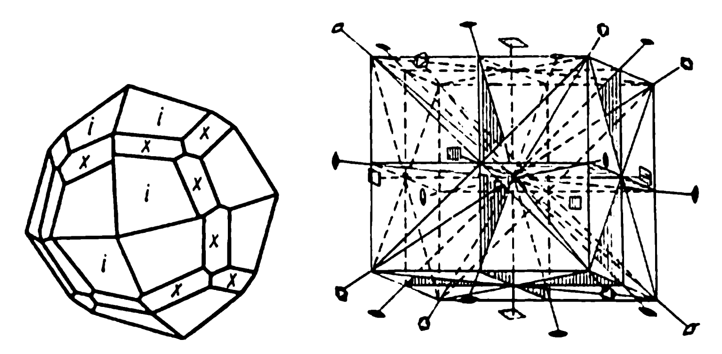


Fig. 191. Chlorure d'ammonium

Fig. 192. Eléments de symétrie de la classe $3L^4 4L^3_6 6L^2 9PC$

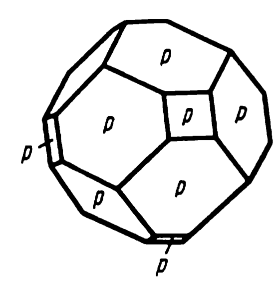


Fig. 193. Cuivre

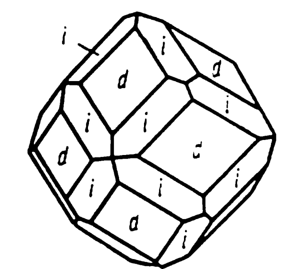


Fig. 194 Grossulaire

Ce groupe comprend les formes simples suivantes :
1) cube {100} ;
2) rhombo-dodécaèdre {110} ;
3) tétrahexaèdre {hk0} ;
4) octaèdre {111};
5) tétragone-trioctaèdre {hkk} ;
6) trigone-trioctaèdre {hhl} ;
7) hexaoctaèdre {hkl}, forme générale.

Exemples

1) Cuivre Cu. Sur la fig. 193 : cube *a* {100} et rhombo-dodécaèdre *d*{110}.

2) Grossulaire $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, espèce minérale de la famille des grenats. Sur la fig. 194 : rhombo-dodécaèdre *d* {110} et tétragone-trioctaèdre *i* {211}.

Chapitre XI

*

ASPECTS EXTERNES ET CARACTÉRISTIQUES DES CRISTAUX NATURELS. MACLES

Jusqu'ici nous avons étudié les polyèdres cristallins dans leur développement idéalisé. On ne rencontre ces formes dans les cristaux naturels qu'exceptionnellement et le degré de symétrie apparent y est beaucoup plus faible.

Ainsi, certains cristaux du système cubique qui dans des conditions de croissance idéales seraient des cubes prenaient la forme de parallélépipèdes rectangles de symétrie $3L^2 3PC$. Les cristaux du quartz ont souvent la forme propre à la classe monoédrique L^1 et non celle de la classe trapézoédrique trigonale. Cela tient à ce que la symétrie du milieu de cristallisation est (durant son développement) inférieure à la symétrie du cristal lui-même.

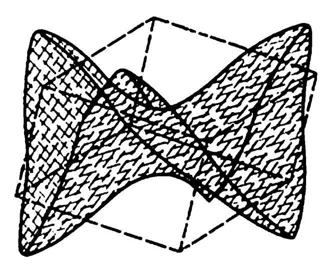


Fig. 195. Un cristal distordu de sidérite

Nous étudierons plusieurs formes cristallines courantes qui diffèrent profondément des formes théoriques correspondantes.

Cristaux accolés et cristaux distordus. La croissance d'un cristal est parfois accompagnée du phénomène de clivage. Les causes de ce fractionnement sont encore inconnues. Parmi les causes possibles on peut indiquer la présence d'impuretés dans le bain de fusion, une croissance rapide, la grosseur démesurée du cristal, les variations de température ou des actions mécaniques. Ce fractionnement fait apparaître des formes modifiées très particulières (fig. 195).

Les sphérolites. Si la cristallisation du bain de fusion est rapide et s'accomplit à partir d'un centre unique ou d'un nombre limité de centres, il se forme souvent des paquets de cristaux fins en forme d'aiguilles disposées suivant le rayon d'une sphère. On doit attribuer ces

sphérolites à l'orthotropisme, c'est-à-dire à la tendance au développement orthogonal au plan ou à la direction de germination des cristaux.

Formes en aiguille. Les cristaux prennent très souvent la forme d'aiguilles. Ce phénomène est particulièrement surprenant pour les espèces cristallines du système cubique. Il en existe de nombreux exemples (or, chlorure de potassium, etc.). Dans ces cas la direction de croissance des aiguilles ne se confond ni avec la direction de la pesanteur ni avec celle du gradient de concentration.

Formations vicinales. Les faces des cristaux naturels ne sont jamais complètement planes. Quelquefois elles sont couvertes de creux de forme irrégulière et de dimension microscopique que l'on appelle vicinaloïdes. Ces creux se développent parfois sur des espaces plus grands et forment les « faces vicinales » proprement dites (du latin *vicinus*) qui sont à leur tour couvertes de vicinaloïdes. Parfois les faces offrent ainsi des surfaces inégales. Toutefois, dans certains cas, le goniomètre continue à donner des réflexions ou images extrêmement nettes. C'est le cas, en particulier, de la face de l'octaèdre du spinelle ou des faces minuscules de la bipyramide du béryl et de la topaze. Ces rugosités et déviations sont parfois si marquées qu'on peut les apercevoir à l'œil nu. Dans ces cas on n'observe pas d'images nettes au goniomètre, ce qui complique la détermination de notation des faces. Ainsi, les faces de la zone [0001] de la tourmaline sont parfois couvertes de vicinaloïdes très menues qui en se rejoignant s'inclinent insensiblement et donnent à la zone l'apparence de la forme circulaire.

Certains auteurs considèrent ces formations vicinales comme des faces à notation simple déviées de leur position normale au cours de la cristallisation. Il est probable que cela n'est vrai que pour les vicinaloïdes. La régularité avec laquelle les faces vicinales apparaissent sur certains cristaux met en doute la justesse d'une telle explication. Par exemple, la face de l'octaèdre sur les gros cristaux de l'alun de potassium et d'aluminium n'est jamais une face (111) : elle est constituée par trois faces du trioctaèdre trigonal dont la surface peut atteindre plusieurs centimètres carrés.

Macles. A l'aide d'une technique spéciale parfois assez compliquée on peut obtenir des cristaux uniques presque parfaits. En bain de fusion ou à partir de solutions on obtient habituellement des cristaux associés. Dans les conditions naturelles les cristaux uniques apparaissent très rarement et d'habitude c'est les formes associées qu'on rencontre.

On appelle macle une association régulière de cristaux identiques. Dans ces associations cristallines l'une des faces du cristal qui est une face privilégiée joue le rôle de plan d'accolement avec la face correspondante d'un autre cristal de la même espèce en position parallèle, mais inverse. Les mailles des réseaux bipériodi-

ques des deux faces doivent coïncider (fig. 196). Les parallélogrammes des deux réseaux, ainsi que les deux cristaux de la macle, peuvent être amenés en coïncidence par trois opérations de symétrie

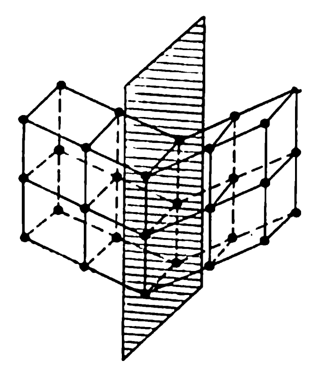


Fig. 196. Structure du plan d'accolage

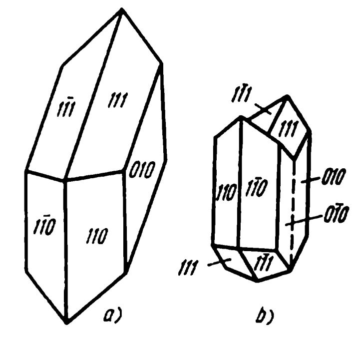


Fig. 197. Hémitropie par rapport à un axe (gypse)

suivantes: 1) rotation de 180° autour d'un axe perpendiculaire au réseau bipériodique (hémitropie par rapport à un axe, fig. 197); 2) réflexion sur le réseau bipériodique constituant un miroir (hémitropie par rapport à un plan, fig. 198) ; 3) inversion, car chaque parallélogramme du réseau bipériodique possède un centre de symétrie. Dans le deuxième et le troisième cas les cristaux constituant la macle peuvent être de signes opposés : l'un peut être dextrogyre et l'autre lévogyre.

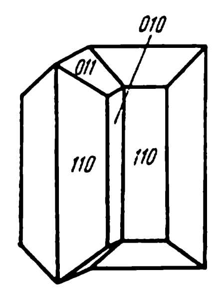


Fig. 198. Hémitropie par rapport à un plan (aragonite)

Le plan de macle ne peut jamais être parallèle à un plan de symétrie du cristal, car s'il en était ainsi, on obtiendrait non pas une macle, mais une association parallèle de cristaux. Pour la même raison, la direction d'un axe d'hémitropie ne peut jamais être parallèle à un axe de symétrie d'ordre pair d'un monocristal. Le plan d'hémitropie doit toujours être une face réelle ou possible d'un monocristal, et un axe d'hémitropie doit de même être toujours une arête réelle ou possible du monocristal. On peut distinguer les macles d'après les angles dièdres, mais cela n'est pas toujours réalisable.

Il n'est pas rare que l'hémitropie se répète plusieurs fois dans un même édifice. De telles formes sont appelées *triplets*, *quadriplets*, etc., suivant le nombre de cristaux associés. On les appelle *macles polysynthétiques* quand ce nombre est illimité. Au microscope ces associations ont un aspect très caractéristique ; elles sont constituées par des lamelles parallèles extrêmement minces qu'un miroitement permet de déceler.

On distingue cinq cas d'association en macles:

1) par accolement de petits cristaux, lorsque ceux-ci se touchent accidentellement dans une position d'hémitropie au cours de leur développement;

2) par empilement parallèle des molécules sur un germe de macle formé de deux ou plusieurs molécules;

3) par dépôt de plusieurs molécules en position d'hémitropie sur un gros cristal;

4) par passage d'une forme cristallographique dans une autre (modification polymorphique du quartz par exemple);

5) sous l'effet d'actions mécaniques.

Par rapport aux monocristaux les macles possèdent parfois une symétrie du degré soit plus élevé, soit, au contraire, moins élevé qu'on appelle p s e u d o-s y m é t r i e. Certaines macles du système cubique ont un axe de symétrie sénaire qu'on ne rencontre jamais dans les monocristaux du système.

Les formes d'hémitropie caractéristiques à certains minéraux ont reçu le nom de « lois d'association ».

S y s t è m e c u b i q u e. On obtient la « macle » des spinelles lorsque deux octaèdres se développent suivant un plan parallèle à l'une des faces de l'octaèdre et que l'axe d'hémitropie est un axe de symétrie ternaire. On rencontre l'association de cette forme lors de l'interpénétration de deux cubes dont l'un des axes ternaires (axe d'hémitropie) leur est commun et où l'un des cristaux a subi une révolution de 180° par rapport à l'autre. Dans ce cas l'axe L_6^3 devient un axe L^6. De telles macles sont communes à la fluorine CaF_2 (fig. 199).

S y s t è m e t é t r a g o n a l. Dans le rutile TiO_2 on observe des macles de pyramides (fig. 200). Ces macles comprennent parfois 8 cristaux et ont alors une forme annulaire qui est très caractéristique (fig. 201).

S y s t è m e t r i g o n a l. Dans ce système les macles du quartz qui sont de trois sortes sont particulièrement intéressantes: 1) deux cristaux de même nom (dextrogyres ou lévogyres) s'accolent de façon que leurs axes ternaires soient parallèles, l'un d'entre eux ayant subi une rotation de 180° par rapport à l'autre autour de l'axe L^3 (fig. 202); c'est l'association du Dauphiné ou suisse; 2) deux cristaux de noms différents (l'un dextrogyre, l'autre lévogyre) s'accolent de façon que leurs axes ternaires soient parallèles et que le plan de macle soit la face $(11\bar{2}0)$; c'est l'association du Brésil (fig. 203); 3) deux cristaux s'accolent suivant la face $(11\bar{2}2)$ qui est le plan d'hémitropie en donnant des formes en genou; c'est l'association du Japon (fig. 204).

S y s t è m e m o n o c l i n i q u e. Il faut signaler ici les macles de l'orthose qui donnent trois sortes d'associations: 1) le plan d'accolement est la face (010), et l'axe d'hémitropie est parallèle aux arêtes de la zone verticale; c'est l'association de

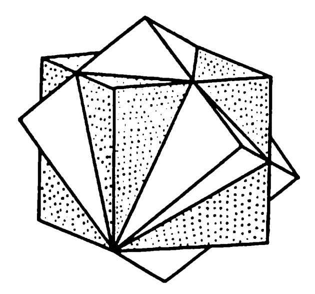


Fig. 199. «Macle» des spinelles (fluorine)

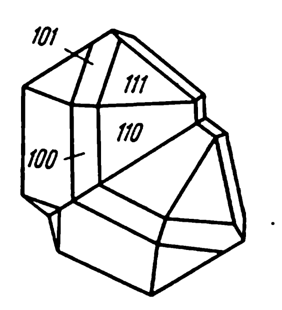


Fig. 200. Macle de rutile

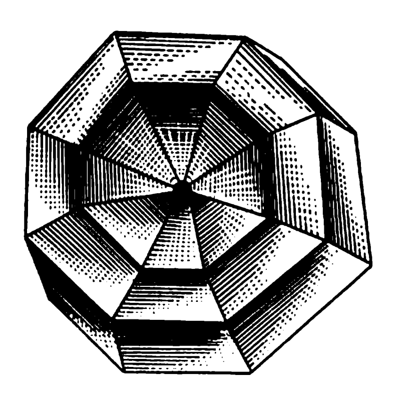


Fig. 201. Macle circulaire de rutile

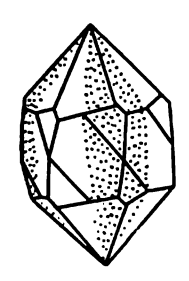


Fig. 202. L'association du Dauphiné

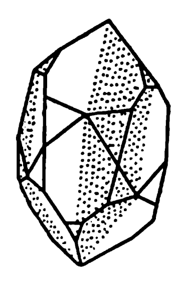


Fig. 203. L'association du Brésil

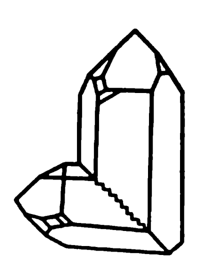


Fig. 204. L'association du Japon

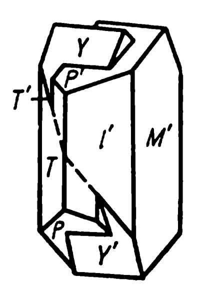


Fig. 205. L association de Karlsbad

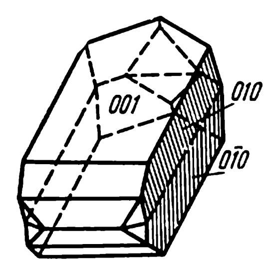


Fig. 206. L'association de Manebach

Karlsbad (fig. 205) ; 2) le plan d'accolement est une face (001) qui est habituellement très développée dans cette association ; la rotation d'un élément de la macle de 180° par rapport à l'autre autour

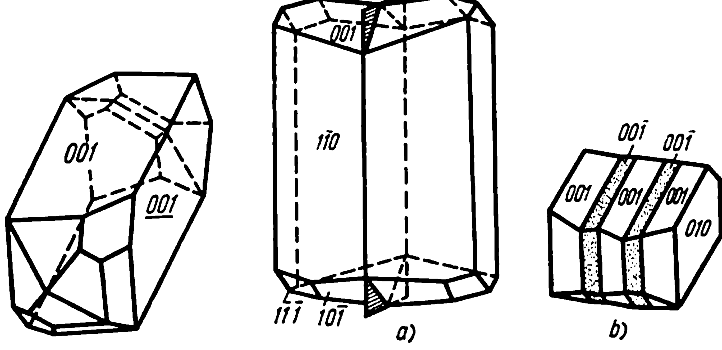


Fig. 207. L'association de Baben

Fig. 208. L'association de l'albite : *a*) macle de l'albite proprement dite, *b*) macle polysynthétique

de la normale au plan d'accolement donne l'association de Manebach (fig. 206) ; 3) le plan d'accolement est la face (021), et une rotation de 180° autour de la normale au plan d'accolement donne l'association de Baben (fig. 207).

S y s t è m e t r i c l i n i q u e. Ce système possède deux macles caractéristiques : 1) l'accolement suivant la face (010) avec rotation de 180° autour de la normale à cette face ; c'est l'association de l'albite (fig. 208) ; 2) la rotation de 180° autour d'un axe situé dans le plan (001) et perpendiculaire à l'arête commune aux faces (001) et (010) ; c'est l'association périclinique.

De nombreuses espèces cristallines se présentent souvent sous la forme de macles. Certaines d'entre elles se rencontrent très rarement sous la forme de cristaux uniques.

G r o u p e m e n t s r é g u l i e r s. On observe des associations régulières non seulement pour des cristaux identiques, mais aussi des espèces de composition chimique et de formes semblables (substances isomorphes, voir page 180) ou seulement de mêmes formes. Quand nous sommes en présence d'une réunion régulière d'espèces hétérogènes, on appelle ces associations groupements réguliers pour les différencier des macles. Donnons quelques exemples.

1. Sulfates connus sous l'appellation collective d'aluns et ayant pour formule $R_2SO_4 \cdot R_2^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, avec $R^{\cdot} = K$, NH_4, Rb, Cs et $R^{\cdot\cdot\cdot} = Al$, Cr. Si l'on place un cristal d'un alun dans une solution sursaturée d'un deuxième alun (de composition différente), ce cristal continue à croître comme s'il se trouvait dans sa propre solution. Dans ce cas il faut évidemment tenir compte de la différence existant entre les solubilités. En faisant varier convenablement la température et la concentration on peut obtenir un cristal

stratifié dans lequel les couches successives ont des compositions chimiques différentes.

On peut trouver de très nombreux exemples de ces associations d'éléments aussi bien naturelles qu'artificielles.

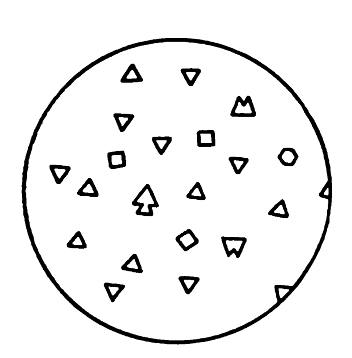


Fig. 209. Cristallisation de l'iodure de potassium sur la muscovite

Fig. 210. Cristallisation de la chalcopyrite sur la tétraédrite

2. Un autre cas est celui de la croissance de l'azotate de sodium $NaNO_3$ sur la calcite $CaCO_3$. Un cristal de calcite placé dans une solution sursaturée d'azotate de sodium peut servir de germe et produire de gros cristaux de salpêtre, avec presque autant de succès que si l'on était parti d'une solution de salpêtre. Nous avons ici une syncristallisation de deux substances de composition complètement différente, mais dont les dièdres sont extrêmement voisins (isogonisme).

3. On peut observer une troisième forme de groupement régulier avec le mica (muscovite) et l'iodure de potassium KI. La forme et la composition de ces deux substances sont complètement différentes, mais la disposition des éléments d'une des faces du cristal de mica (pinacoïde (0001), considéré comme pseudo-hexagonal) est semblable (angles plans, distances nodales) à celle des éléments de la face (111) du cristal d'iodure de potassium. Soit une lamelle fraîchement séparée d'un cristal de muscovite. Plaçons sur elle une goutte de solution saturée d'iodure de potassium et observons la cristallisation au microscope. L'évaporation du dissolvant sur la surface de la goutte fait apparaître des cristaux d'iodure de potassium qui sont habituellement une association de l'octaèdre et du cube. Si en tombant sur la surface de mica les cristaux entrent en contact par une face de cube, on n'obtient aucun groupement régulier. Si, au contraire, les cristaux d'iodure de potassium se placent sur le mica par la face octaédrique, ils s'accolent au mica suivant une orientation déterminée qu'ils conservent dans la suite de leur croissance (fig. 209).

On peut observer un phénomène analogue avec la tétraèdrite et la chalcopyrite (fig. 210).

Chapitre XII



STRUCTURE DES CRISTAUX

Réseau tridimensionnel

On a vu précédemment à maintes reprises que la structure interne de la matière cristallisée est un réseau tridimensionnel. On peut imaginer ce réseau sous forme d'une figure géométrique à dimensions infinies que l'on peut définir par quatre points donnés de l'espace tels qu'une droite ne passe que par deux de ces points et un plan que par trois points.

Connaissant quatre points *O*, *A*, *B* et *C*, non situés dans un même plan (fig. 211), il est facile de construire le réseau par déplacement parallèle des rangées a_1a_2, b_1b_2 et c_1c_2, définies par les points donnés. Le réseau tridimensionnel est constitué de points, mais on peut le représenter par des parallélépipèdes égaux remplissant l'espace sans laisser de vides.

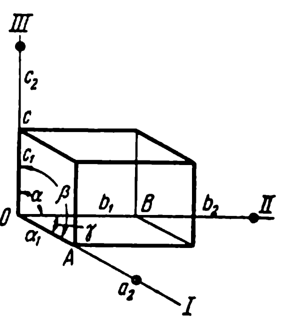


Fig. 211. Représentation du réseau défini par les constantes

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre premier, les points constituant le réseau tridimensionnel sont appelés des **n œ u d s**. Les droites qui portent des nœuds sont des rangées, et les plans contenant ces rangées de nœuds sont des réseaux bidimensionnels ou réseaux plans. Les parallélépipèdes sont des **m a i l l e s**. L'orientation et la caractéristique d'une rangée sont déterminées par deux points ou nœuds voisins situés sur cette rangée. La distance qui sépare deux nœuds voisins est appelée **d i s t a n c e n o d a l e**. Toutes les rangées parallèles ont même distance nodale; tous les réseaux bidimensionnels sont formés de mailles identiques qui sont des parallélogrammes. On détermine une rangée par la valeur *a* de sa distance nodale, et l'on détermine un plan réticulaire par les distances nodales *a* et *b* des deux de ses rangées et par l'angle compris entre ces rangées (α, β ou γ sur la fig. 212).

Il est facile de montrer qu'il existe une relation directe entre le tétraèdre de référence étudié dans le chapitre septième et la maille du réseau tridimensionnel. Les faces (100), (010) et (001) sont les trois faces principales du parallélépipède élémentaire (fig. 212), et la face unitaire (111) est le plan diagonal de ce parallélépipède. Il en résulte que le choix des axes I, II et III et de la face unitaire détermine complètement la forme de la maille élémentaire, motif de la structure de l'espèce cristalline considérée.

Un même réseau plan peut être défini à partir des parallélogrammes les plus variés (fig. 213). Mais le nombre et la surface des

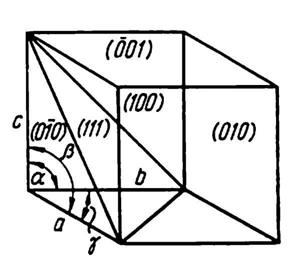
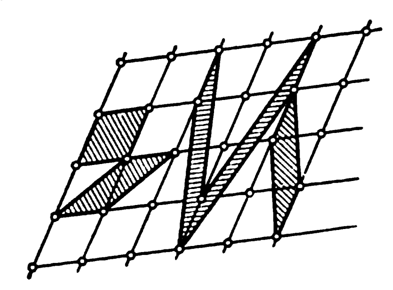


Fig. 212. Le tétraèdre de référence et la maille structurale


Fig. 213. Construction du réseau bidimensionnel

parallélogrammes restent constants pour un réseau donné. La même remarque s'applique à un réseau tridimensionnel. Les valeurs constantes sont dans ce cas le nombre de parallélépipèdes d'un volume donné, la somme des surfaces des faces et les volumes des mailles indépendamment de la diversité de leurs formes.

Dans les cas mentionnés les nœuds du réseau doivent occuper les sommets des parallélogrammes des réseaux bidimensionnels et les sommets des angles solides des parallélépipèdes; ils ne peuvent se trouver sur des côtés ni à l'intérieur des parallélogrammes ou des mailles.

Opérations de symétrie des figures de dimension infinie

Aux opérations de symétrie vues précédemment il faut ajouter les opérations applicables à des figures de dimension infinie. Considérons les cas suivants:

1. **Translation.** On peut toujours reproduire un réseau tridimensionnel en le déplaçant parallèlement à lui-même d'une longueur égale à un ou plusieurs intervalles d'une rangée. Un chimiste soviétique qui est aussi un cristallographe très connu, N. Bélov, considère le réseau tridimensionnel comme un élément de symétrie dans l'opération de translation. On ne peut pas contester la justesse de ce point de vue.

On peut combiner la translation avec une rotation et avec une

réflexion sur un miroir. Ceci permet d'obtenir deux autres opérations de symétrie.

2. **Rotation suivie d'une translation (axe hélicoïdal).** Une rotation suivie d'une translation donne un axe de symétrie hélicoïdal.

Après une rotation de 90° et une translation k le long de l'axe, le point a_1 passe au point a_2 (fig. 214). En répétant cette opération,

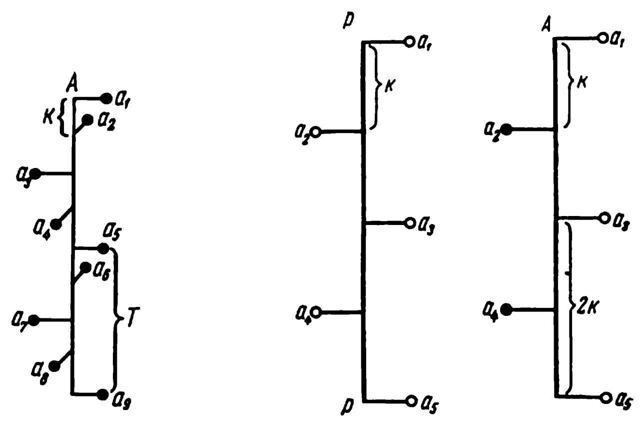


Fig. 214. Axe quaternaire hélicoïdal

Fig. 215-216. Plan de glissement et axe binaire hélicoïdal

nous obtenons les points a_3, a_4, a_5, etc. Par une translation égale à quatre distances de la rangée (segment T) on peut faire coïncider le point a_5 avec a_1, c'est-à-dire avec sa position initiale. L'axe A est un axe quaternaire hélicoïdal, car l'angle élémentaire de rotation est de 90°.

On appelle donc axe de symétrie hélicoïdal un axe qui après rotation autour de lui suivie d'une translation le long de cet axe reproduit la configuration initiale. On peut effectuer une rotation de sens inverse. Deux axes hélicoïdaux de même ordre peuvent donc avoir un sens différent, ou, comme on les appelle encore, être de rotation différente (dextrogyre ou lévogyre).

Pour désigner les axes hélicoïdaux on emploie les mêmes notations que pour des axes de symétrie simple, L^1, L^2, L^3, L^4 et L^6, mais en plaçant un point au-dessus de la lettre L ($\dot{L}^1$, $\dot{L}^2$, etc.). Les axes hélicoïdaux dextrogyres et lévogyres sont notés respectivement par le signe $+$ et $-$ qu'on place devant la lettre L.

On se sert parfois d'une notation différente. Au-dessus de la lettre L on dispose une flèche recourbée, montrant la rotation à effectuer, par exemple $\overset{\curvearrowright}{L^4}$ désigne un axe quaternaire hélicoïdal dextrogyre et $\overset{\curvearrowleft}{L^4}$ un axe quaternaire hélicoïdal lévogyre.

Un axe d'ordre 1 hélicoïdal revient à une translation.

3. Symétrie plane suivie d'une translation (plan de glissement). Après une translation k égale à une distance nodale de la rangée et une réflexion sur le miroir PP, le point a_1 passe en a_2 (fig. 215). En répétant cette opération nous obtenons successivement les points a_3, a_4, a_5, etc. Le plan PP est appelé p l a n d e g l i s s e m e n t. On ne doit pas l'identifier à un axe binaire hélicoïdal, car dans ce dernier cas, les nœuds ou groupes de nœuds subissent une révolution de 180°. On obtient l'image des figures 215-216 où l'une des faces des petits cercles a été laissée en blanc et l'autre est teinte en noir.

Caractères des symétries des réseaux tridimensionnels

La symétrie des réseaux tridimensionnels présente les caractères suivants :

1. Une droite parallèle à un axe de symétrie et passant par un nœud est un axe de symétrie de même ordre pour le réseau. Un plan parallèle à un plan de symétrie et passant par un nœud est aussi un plan de symétrie du réseau.
2. Un axe de symétrie passant par un nœud du réseau est une rangée de ce réseau.
3. Un plan passant par un nœud et perpendiculaire à un axe de symétrie du réseau est le plan réticulaire du réseau.
4. Un réseau tridimensionnel a une infinité de centres de symétrie. Ce sont les nœuds, les centres des parallélépipèdes et des faces ainsi que les milieux des arêtes.
5. Si un réseau a un axe de symétrie d'ordre n (avec $n > 2$), le réseau possède également n axes binaires perpendiculaires à l'axe L^n.

Réseaux de translation

En 1855 Bravais a déterminé les réseaux tridimensionnels fondamentaux que l'on peut déduire par translation. Ces réseaux sont au nombre de 14. Ils sont de quatre modes différents.

1. Les réseaux simples où les particules de matière sont disposées uniquement aux sommets des parallélépipèdes. On obtient des réseaux plus complexes en disposant des particules en divers autres points de ce réseau simple.
2. Les réseaux à bases centrées où les nouvelles particules occupent le centre des bases ou de deux faces parallèles quelconques de la maille.
3. Les réseaux centrés où un nœud se trouve au centre du parallélépipède qui s'ajoute aux nœuds des sommets.
4. Réseaux à faces centrées où les nœuds occupent les sommets des parallélépipèdes ainsi que les centres de toutes les faces de la maille.

Le tableau 11 donne la répartition des réseaux de translation dans les divers systèmes cristallins. On voit que :

Réseaux de translation

Systèmes	Simple	A bases centrées	Centré	A faces centrées
Triclinique				
Monoclinique				
Rhombique				
Trigonal (rhomboédrique)				
Tétragonal				
Hexagonal				
Cubique				

1. Le système triclinique n'a qu'un réseau simple.

2-3. Le système monoclinique comprend un réseau simple et un réseau à bases centrées.

4-7. Le système rhombique comprend les quatre modes de réseaux : réseau simple, réseau à bases centrées, réseau centré et réseau à faces centrées.

8. Le système trigonal (rhomboédrique) n'a qu'un réseau simple avec maille de forme d'un rhomboèdre.

9-10. Le système tétragonal comprend le réseau simple et le réseau centré.

11. Le système hexagonal n'a qu'un réseau à bases centrées.

12-14. Le système cubique comprend le réseau simple, le réseau centré et le réseau à faces centrées.

On peut déduire facilement le réseau à bases centrées, le réseau centré et le réseau à faces centrées par une translation à partir du réseau simple. Ainsi on obtient le réseau cube centré à partir du réseau simple par une translation unique de caractéristique $\frac{a_{I}}{2}$, $\frac{a_{II}}{2}$ et $\frac{a_{III}}{2}$ où a est la distance nodale, c'est-à-dire dans le cas considéré la longueur de l'arête du cube orienté suivant les axes I, II et III. On peut considérer le réseau cube centré comme une combinaison de deux réseaux cubiques simples s'interpénétrant de la façon indiquée.

Groupes d'espace géométriquement possibles ou groupes de symétrie

En effectuant plusieurs déplacements de directions et grandeurs différentes on obtient des réseaux complexes. Pour une espèce cristalline donnée il n'y a pas un nombre infini de dispositions possibles de réseaux, car ils ne peuvent posséder que des axes de symétrie (axes de rotation simples et axes hélicoïdaux) d'un ordre déterminé. Les arrangements réguliers de points que l'on obtient ainsi sont appelés *groupes d'espace* (espace-groupe). Ils ont été étudiés pour la première fois par E. Fédorov et par le mathématicien allemand A. Schoenflies. Les groupes d'espace sont au nombre de 230. Ils se répartissent de la façon suivante dans les divers systèmes :

Système triclinique	2	Système tétragonal	68
Système monoclinique	13	Système hexagonal	27
Système rhombique	59	Système cubique	36
Système trigonal	25		
			230

Les arrangements réguliers de points peuvent être regardés comme des combinaisons de plusieurs réseaux s'interpénétrant mutuellement. Dans une espèce cristalline les nœuds des réseaux sont des particules matérielles. L'étude radiographique des cristaux a révélé qu'ils peuvent être des atomes, des ions, des molécules

des assemblages et des radicaux. Les nœuds de chaque réseau d'un groupe de symétrie sont le siège de particules élémentaires de composition chimique et de signe de charge identiques. Il est donc nécessaire d'éclairer la nature des liaisons existant dans les divers cas entre les particules constituant un réseau.

Liaisons existant entre les particules matérielles dans les cristaux naturels

Il existe quatre types de liaisons fondamentales: la liaison ionique ou hétéropolaire, la liaison homopolaire ou covalente, la liaison métallique et la liaison résiduelle.

1) Les atomes neutres de certains éléments chimiques perdent facilement leurs électrons extérieurs ou électrons de valence et deviennent ainsi des ions à charge positive. Les atomes d'autres éléments au contraire ont un nombre insuffisant d'électrons d'où leur faible stabilité électrostatique. Ils attirent donc facilement les électrons manquants et deviennent des ions à charge négative. Les ions positifs et les ions négatifs s'attirent mutuellement et donnent la structure cristalline du type *ionique et hétéropolaire*.

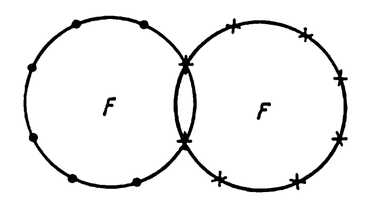


Fig. 217. Liaison homopolaire entre deux atomes de fluor

2) Dans les structures homopolaires la stabilité est assurée par un ou plusieurs électrons qui sont communs à deux atomes voisins, c'est-à-dire par des électrons qui entrent dans la composition de chacun de ces deux atomes (fig. 217).

3) Dans les atomes de métaux il y a des électrons qui se déplacent librement. C'est ce qui explique la grande conductibilité thermique et électrique de la plupart des métaux. *La liaison métallique* est le fait de l'attraction mutuelle des noyaux atomiques chargés positivement et de l'ensemble des électrons. Les électrons de valence sont donc ici communs à tous les atomes.

4) *La liaison résiduelle* est moins évidente que les précédentes. Lorsqu'il existe une liaison de ce type, les unités structurales sont liées par des forces dites de *Van der Waals* (attraction newtonienne appliquée aux particules élémentaires) ou *résiduelles*, et qui sont beaucoup plus faibles que les forces agissant dans les trois cas précédents.

On ne peut pas toujours établir des limites nettes entre ces différentes liaisons. Il existe des liaisons du type transitoire. Ainsi, pour les cristaux de NiAs certaines propriétés sont explicables par des liaisons ioniques, tandis que d'autres font intervenir les liaisons métalliques. Des liaisons de types différents peuvent également exister dans un même cristal entre ses divers éléments structuraux.

Chapitre XIII



ÉTUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE PAR LES RAYONS X

On sait qu'en 1895 Röntgen a découvert un rayonnement possédant des propriétés non habituelles. Ce savant l'appela rayons X. La nature de ce rayonnement resta longtemps inconnue.

En 1912 le physicien M. Laue établit la nature électromagnétique de ces rayons. Il parvint à produire une interférence des rayons X à l'aide d'un cristal de sulfure de zinc ZnS jouant le rôle de réseau de diffraction tripériodique. L'expérience de Laue a permis de déterminer les longueurs d'ondes des rayons X ou rayonnement Röntgen. Mais elle rendit également possible la mesure des distances entre les particules élémentaires constituant un réseau cristallin. Ces distances sont extrêmement faibles. On les exprime à l'aide d'une unité appelée Angström (Å) 1 Å = $1 \cdot 10^{-8}$ cm. Autrement dit, un Angström a une longueur de un dix-millionnième de mm.

Pour obtenir des rayons X on se sert de tubes d'où l'air a été chassé presque complètement. Ces rayons sont émis par l'anode sous l'effet du flux d'électrons provenant de la cathode et sont animés d'une vitesse considérable quand le tube est relié à un circuit de haute tension. La tension nécessaire atteint plusieurs milliers ou même plusieurs dizaines de milliers de volts. Le courant produit est un courant continu très faible. Son intensité est de quelques millièmes d'ampère, c'est-à-dire de quelques milliampères, mA. Comme pour la lumière visible, la longueur d'onde des rayons X est de grandeur variable. Elle oscille de 0,1 à 10.0 Å.

Les rayons de longueurs d'onde faibles sont appelés rayons d u r s; les rayons de grandes longueurs d'onde sont dits rayons m o u s et sont peu pénétrants. La nature du rayonnement et, en particulier, son intensité et sa longueur d'onde dépendent de la composition chimique du métal de l'anode et de la tension du circuit relié au tube. Le faisceau de rayons rencontre sous un faible

angle la surface de l'anode qui est habituellement plane. Si toutes les ondes émises ont même longueur, le rayonnement est dit m o n o c h r o m a t i q u e. Si les ondes ont, au contraire, des longueurs différentes, par analogie avec la lumière visible ce rayonnement est dit b l a n c ou m é l a n g é.

Afin d'obtenir un rayonnement monochromatique on utilise la tension correspondant au métal de l'anode et on place sur le trajet des rayons un filtre qui ne laisse passer que les ondes de longueur désirée. On choisit les filtres en fonction de la longueur d'onde du rayonnement caractéristique. Le filtre sera en manganèse si l'anode est de fer, il sera en nickel pour une anode en cuivre et en zirconium pour une anode en molybdène. Au lieu d'utiliser des métaux purs on se sert pour la préparation des filtres d'oxydes ou de sels correspondants qu'on répand sur une pellicule en celluloïd dans la proportion de 0,0042 g de manganèse, 0,0067 g de nickel, 0,02 g de zirconium par cm^2 de surface. La détermination de la structure se fait principalement avec des rayons monochromatiques des longueurs d'onde relativement grandes : 1,539 Å pour une anode en cuivre et 1,934 Å pour une anode en fer.

Les interférences des rayons X provoquées par un réseau cristallin s'expliquent ainsi : les rayons émis par l'anode, ou rayons p r i m a i r e s, tombent sur un cristal. Sous l'action de ces rayons primaires les particules élémentaires du cristal se mettent à vibrer et émettent des rayons de même longueur d'onde, mais d'une intensité beaucoup plus faible ; on les appelle rayons s e c o n d a i r e s. L'intensité de ces rayons étant extrêmement faible, leur détection n'est possible que s'il y a superposition par interférence et donc cumule des intensités. G. Wulff en Union Soviétique et le père et le fils Bragg en Angleterre ont décrit ce phénomène et établi la relation correspondante.

Soit une coupe du réseau cristallin (fig. 218). Les plans réticulaires a_1, a_2, a_3, etc., sont perpendiculaires au plan de la figure. Chaque nœud est le siège d'une particule élémentaire du cristal. Un faisceau de rayons X parallèles (rayons primaires) frappe une série de plans réticulaires sous un certain angle Θ. Cet angle est celui du rayon incident et du plan réflecteur (et non la normale à ce plan comme en optique). Nous l'appellerons angle d' i n c l i n a i s o n i n c i d e n t e.

Les rayons secondaires émis par les atomes qui se trouvent dans des plans réticulaires a_1, a_2, a_3, . . ., etc., interfèrent, car il y a entre eux un certain décalage Δ. Cette interférence aboutit à une augmentation d'intensité maximale si la différence de marche est égale à un nombre entier de longueurs d'onde, c'est-à-dire si l'on a $\Delta = n\lambda$ avec $n = 1, 2, 3...$

Or, la différence de marche dépend de l'inclinaison incidente et de la distance d entre les plans réticulaires a_1, a_2, . . ., etc. Ces trois grandeurs sont liées entre elles par la relation suivante.

Il existe entre les rayons *1* et *2* une différence de marche $\Delta = AC - BC$. Dans le triangle rectangle ABC nous avons :

$$BC = AC \cdot \cos 2\Theta,$$

d'où nous tirons :

$$\Delta = AC\,(1 - \cos 2\Theta) = 2AC \sin^2 \Theta.$$

Dans le triangle ADC on a $CD = d$. Nous pouvons donc écrire :

$$AC = \frac{CD}{\sin \Theta} = \frac{d}{\sin \Theta},$$

d'où :

$$\Delta = n\lambda = \frac{2d}{\sin \Theta} \cdot \sin^2 \Theta = 2d \sin \Theta.$$

C'est la relation de Wulff-Bragg qui est fondamentale pour l'analyse radiocristallographique.

On détermine expérimentalement l'inclinaison incidente Θ. Connaissant sa valeur et la longueur d'onde λ nous pouvons calculer la distance d entre les plans réticulaires. Connaissant d on

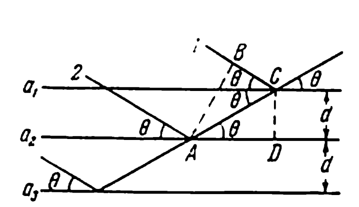


Fig. 218. Représentation graphique de la formule de Wulff-Bragg

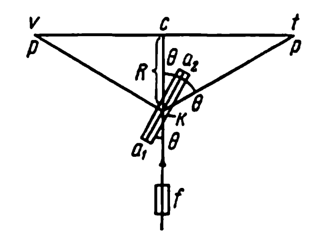


Fig. 219. Principe de la méthode de Laue

peut calculer λ. La détermination de Θ, λ et d se fait avec un rayonnement monochromatique à longueur d'onde unique. Il y a quatre méthodes principales d'analyse structurale.

1. Méthode de Laue. Un faisceau de rayons X de différentes longueurs d'onde frappe normalement une plaque cristalline de 0,2 à 1,0 mm d'épaisseur ou bien un petit cristal. Sur leur trajet à l'intérieur du cristal les rayons rencontrent des plans bipériodiques correspondant à des distances réticulaires d différentes et faisant des angles les plus divers avec les rayons incidents. Certaines combinaisons des valeurs de d, Θ et λ satisfont à la relation de Wulff-Bragg et donnent un rayonnement plus intense.

La fig. 219 nous donne une représentation schématique du principe de la méthode de Laue. Les rayons primaires traversent le diaphragme *f* puis le cristal *k* et donnent sur la plaque photographique *PP* une tache centrale noire au point *C*. Comme nous l'avons indiqué, le faisceau est composé de rayons de différentes longueurs d'onde. Il existe une infinité de plans réticulaires faisant avec les rayons incidents des angles différents. Il résulte que pour cer-

tains plans l'intensité du rayonnement est renforcée par interférence des rayons secondaires. Ils sont marqués sur la plaque photographique par des taches peu nettes entourant la tache centrale.

Dans le cas de la fig. 219 a_1a_2 est l'un des plans réticulaires possibles. A ce plan correspond l'inclinaison incidente Θ et la tache t sur la plaque photographique; V est la projection gnomonique du plan a_1a_2 ou de la face cristalline correspondante.

Sur un cliché obtenu par cette méthode nous pouvons mesurer la distance du centre C à une tache quelconque t. Nous pouvons déterminer également la distance R du cristal à la plaque. Comme nous avons $Ct = R$ tg 2Θ, nous pouvons calculer l'angle Θ correspondant au plan considéré et marquer la tache t sur une projection gnomonique ou stéréographique.

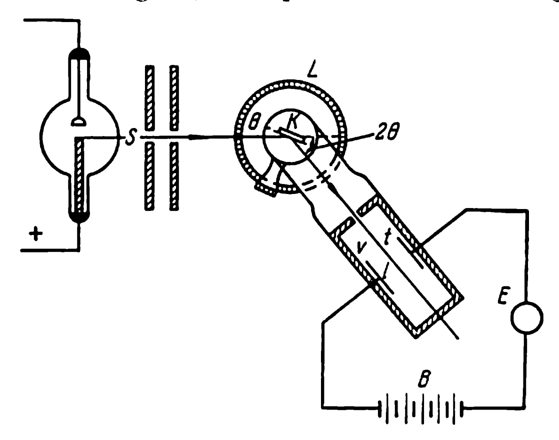


Fig. 220. Méthode du père et fils Bragg

La méthode de Laue permet donc d'étudier la symétrie du réseau cristallin et de déterminer l'orientation des plaquettes, découpées dans un cristal sans égards à ses éléments de symétrie.

2. **Méthode de Bragg.** Un faisceau monochromatique de rayons X traverse le diaphragme S et frappe un cristal k (fig. 220). Ce cristal est fixé sur une platine qui tourne autour d'un axe vertical (perpendiculaire au plan de la figure). Les rayons secondaires amplifiés par interférence sont enregistrés non pas photographiquement, mais à l'aide d'une chambre d'ionisation v. Cette chambre consiste en un cylindre en plomb creux qui est rempli par un gaz, par exemple, de SO_2. Ce gaz peut s'ioniser sous l'action des rayons X. Deux électrodes l et t sont reliées à une batterie d'accumulateurs B. Ce circuit électrique comprend également un électromètre E qui indique le degré d'ionisation. Celle-ci s'observe lorsque l'inclinaison incidente Θ a la valeur qui correspond à la distance réticulaire d de la face du cristal frappée par le faisceau primaire. Pour trouver cette valeur de l'angle Θ on fait tourner la chambre d'ionisation autour de l'axe

de rotation de la platine portant le cristal. Un limbe gradué *L* permet de mesurer les angles. L'ionisation d'intensité différente peut avoir lieu pour diverses valeurs de l'angle Θ. L'expérience montre que les sinus de ces angles sont entre eux comme les nombres entiers 1, 2, 3... On trouve, par exemple:

$$\Theta_1 = 10°40', \quad \sin\Theta_1 = 0{,}185 = 1\cdot 0{,}185 = 1 \sin\Theta_1,$$
$$\Theta_2 = 21°40', \quad \sin\Theta_2 = 0{,}370 = 2\cdot 0{,}185 = 2 \sin\Theta_1,$$
$$\Theta_3 = 33°40', \quad \sin\Theta_3 = 0{,}555 = 3\cdot 0{,}185 = 3 \sin\Theta_1.$$

La réflexion correspondant à la plus petite valeur de l'angle Θ est appelée réflexion de premier ordre; la valeur suivante de l'angle Θ donnera la réflexion de deuxième ordre, etc. Les numéros d'ordre des réflexions sont les valeurs de *n* dans la relation

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

En se basant sur ce principe, le père et le fils Bragg ont construit la chambre qui porte leur nom. Les mesures effectuées avec cet appareil leur permirent d'établir la relation précédente ainsi que de réaliser des études remarquables sur la structure des cristaux.

3. **Méthode de Debye—Scherrer ou méthode des poudres.** On a dit plus haut que la méthode de Laue employait un rayonnement blanc et un cristal unique. Dans ces conditions un faisceau monochromatique de longueur d'onde bien déterminée aurait peu de chance de frapper un plan de distance réticulaire donnée et sous l'angle Θ exigé par la relation de Wulff-Bragg, permettant ainsi au rayon réfléchi d'atteindre la plaque photographique.

Debye et Scherrer ont proposé d'utiliser non pas un cristal unique, mais des cristaux finement broyés ou un amas de cristaux extrêmement fins, avec un rayonnement monochromatique. Ces cristaux très menus sont comprimés en bâtonnet où ils acquièrent des orientations variées, ce qui augmente les chances d'interférence dépendant des relations de λ, d et Θ. On obtient ainsi non pas des taches isolées, mais des séries de taches (fig. 224) qui en se réjoignant donnent des figures courbes sur le film.

La chambre a une forme cylindrique (fig. 222), et le film *PP* est appliqué suivant la courbure interne de la chambre. Les rayons primaires entrent dans la chambre à travers le diaphragme *f*, frappent le bâtonnet *M* perpendiculaire au plan de la figure et sortent par l'ouverture *e*. Les rayons secondaires interfèrent en divergeant du bâtonnet *M*. Les rayons renforcés par les interférences donnent une série de cônes et coupent le film cylindrique *PP*. On obtient ainsi des courbes qui sont l'intersection de ces cônes par le cylindre. Ces courbes d'interférence sont appelées anneaux. Sur les figures 219 et 221 l'angle de deux anneaux produits par un même cône est égal à 4Θ.

Sur le film étalé les anneaux prennent la forme schématique de la fig. 223. Si les distances entre les anneaux symétriques sont l_1, l_2, etc., et le diamètre du film cylindrique est D, la relation: $\frac{l}{\pi D} = \frac{4\Theta}{360°}$ permet d'écrire $\Theta = l \frac{90°}{\pi D}$, ou $\Theta = kl$ avec $k = 90°/\pi D$ qui est constant pour une chambre donnée.

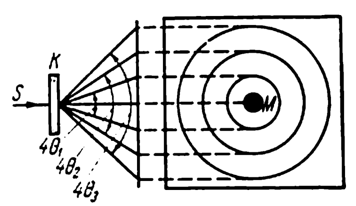


Fig. 221. Principe de la méthode de Debye—Scherrer: S — faisceau parallèle; K — cristal; M — tache centrale

Quel est le nombre d'anneaux obtenus sur le film et de quoi dépend-il ? Théoriquement il peut être grand, car ce nombre est lié aux différentes valeurs de d qui sont infinies. Mais dans la pratique le nombre d'anneaux est relativement faible et ceci pour les raisons suivantes.

Dans les réseaux symétriques les valeurs de d se répètent. Pour un réseau cubique simple les valeurs de d sont les mêmes dans les trois directions mutuellement perpendiculaires. Les grains cristallins orientés dans le bâtonnet sous un angle convenable Θ relativement au faisceau primaire donneront des cônes identiques dans

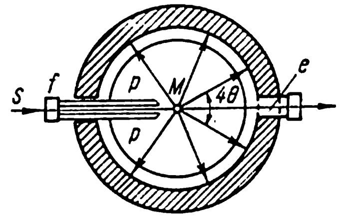


Fig. 222. Représentation schématique de la chambre de Debye

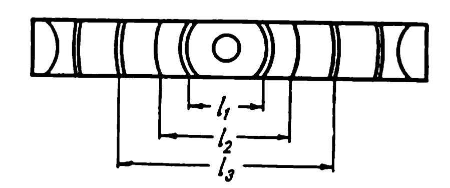


Fig. 223. Diagramme de Debye

les trois positions. L'intensité des anneaux sera donc maximale. Dans les réseaux tétragonaux on a deux positions semblables. Dans les réseaux rhombiques les trois distances réticulaires sont différentes; les grains donnent des anneaux nombreux mais de faible intensité. Il en est de même pour les réseaux des systèmes monoclinique et triclinique. Il en résulte que si le nombre d'anneaux est limité mais de grande intensité, nous avons affaire à un réseau cubique. Dans les systèmes intermédiaires le nombre d'anneaux augmente, mais leur intensité diminue. Les systèmes inférieurs sont caractérisés par un très grand nombre d'anneaux d'intensité très faible.

La méthode de Debye—Scherrer possède un grand avantage par rapport aux méthodes déjà décrites, car elle ne nécessite pas l'emploi de gros cristaux uniques, or presque toutes les espèces cristallines peuvent être broyées en poudre. L'étude des anneaux du diagramme, la mesure de leurs distances sur le film et l'appréciation

de leur intensité permettent de résoudre des problèmes nombreux et importants :

a) nous pouvons distinguer une espèce cristalline d'une espèce amorphe : la première seule donne des anneaux sur le diagramme ;

b) en comparant deux diagrammes obtenus l'un avant et l'autre après un traitement thermique, mécanique ou autre d'une espèce cristalline, nous pouvons apprécier les modifications survenues dans son réseau ;

c) après avoir obtenu les diagrammes types des composés chimiques connus, nous pouvons déterminer les composés entrant dans une combinaison dont les éléments nous sont inconnus ;

d) si on est en possession d'un catalogue de diagrammes types, nous pouvons déterminer une espèce, et en particulier un minéral, d'après son diagramme ;

e) dans des cas simples on peut même mesurer une maille cristalline et déterminer le type de son réseau.

4. **Méthode du cristal tournant.** Cette méthode est une combinaison de la méthode de Laue et de celle de Debye—Scherrer. Elle ressemble à la première en ce qu'elle utilise un cristal unique mais orienté d'une certaine façon. De même que dans la méthode de Debye—Scherrer le rayonnement utilisé est monochromatique. Cette méthode permet d'exploiter la relation de Wulff-Bragg pour le déchiffrement des diagrammes, car nous connaissons la longueur d'onde.

On emploie un petit cristal de forme allongée dont la largeur est entre 0,2 et 0,05 mm. Pendant l'exposition on fait tourner le cristal à la vitesse de 10 à 15 tours par heure. L'axe de rotation coïncide avec l'arête du cristal, c'est-à-dire une rangée du réseau.

Les plans réticulaires du cristal font avec les rayons primaires des angles d'inclinaison incidente très variés. Pour certaines valeurs de Θ il y a interférence qui intensifie les rayons émis. Ces rayons réfractés donnent un groupe de surfaces coniques (fig. 224). Leurs intersections avec le film cylindrique P donnent un groupe de raies horizontales (fig. 225).

Chaque plan réticulaire donne deux taches symétriques par rapport au plan vertical passant par le centre VV_1 (voir fig. 225 et 226, a_3 et a_1), car au cours d'une révolution complète du cristal K chaque plan réticulaire fait deux fois un même angle Θ avec le faisceau S (fig. 226).

Comme l'échantillon est un cristal unique et non pas une poudre cristalline, comme dans la méthode de Debye—Scherrer, les surfaces coniques sont discontinues et les réflexions sur le film forment des taches isolées. Les positions de ces taches correspondent à l'orientation du plan réticulaire nécessaire à l'augmentation de l'intensité du faisceau par interférence pour la valeur Θ de l'angle.

Les plans réticulaires parallèles à l'axe de rotation donnent des taches réparties sur une ligne que l'on appelle r a i e z é r o.

Cette raie passe par la tache centrale du diagramme. Les plans réticulaires inclinés sur l'axe de rotation donnent des raies symétriques au-dessus et au-dessous de la raie zéro. Les plans réticulaires perpendiculaires à l'axe de rotation ne donnent pas de réflexion.

Le plan VV_1 qui est parallèle à l'axe de rotation et passe par la tache centrale C est appelé plan principal (voir les figures 224 et 225).

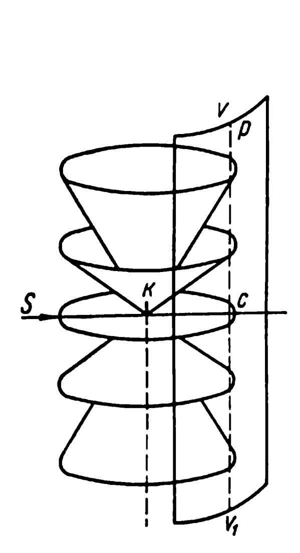


Fig. 224. Principe de la méthode de rotation

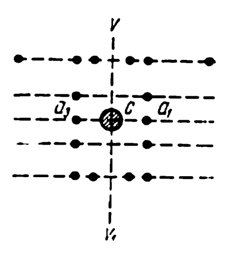


Fig. 225. Diagramme de la méthode de rotation

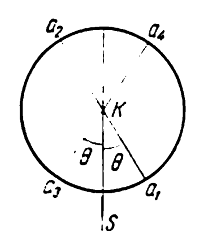


Fig. 226. Représentation graphique de la méthode de rotation

Si l'axe de rotation est parallèle à une rangée du réseau très serrée donnant des raies perpendiculaires à cet axe, on peut calculer le paramètre J de cette rangée (c'est-à-dire la distance réticulaire correspondante) à l'aide de la formule suivante:

$$J = \frac{n\lambda}{\sin \mu_n},$$

avec n — numéro d'ordre de la raie à partir de la raie zéro;

μ_n — angle donné par la relation

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{e_n}{R},$$

où e_n est la distance de la raie de rang n de la raie zéro;

R — rayon du film cylindrique.

La méthode de rotation permet de déterminer facilement les dimensions de la maille cristalline, si l'on dispose de trois diagrammes. Dans ce cas on oriente le cristal de façon que l'axe de rotation soit parallèle chaque fois à l'arête principale correspondante du parallélépipède élémentaire.

Chapitre XIV

*

ÉLÉMENTS DE L'ANALYSE STRUCTURALE. STRUCTURES TYPES

Eléments de cristallochimie

Nous exposerons les procédés les plus élémentaires de détermination d'une structure cristalline en prenant pour exemple le cuivre métallique. Comment détermine-t-on le mode de son réseau ? Comme les cristaux du cuivre appartiennent au système cubique, son réseau peut être de trois modes suivants: réseau simple, à faces centrées ou centré. Examinons les valeurs que prennent les trois distances réticulaires d_{100}, d_{110} et d_{111} dans les cas envisagés.

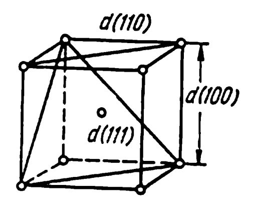


Fig. 227. Maille cubique simple

Dans le réseau simple (fig. 227) d_{100} est égal à l'arête du cube que nous désignerons par a; d_{110} est égal à la moitié de la longueur de la diagonale du carré qui a pour côté a:

$$d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2}.$$

La distance réticulaire perpendiculaire à la face de l'octaèdre a une longueur égale au tiers de la diagonale du cube:

$$d_{111} = \frac{a\sqrt{3}}{3}.$$

On en tire:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0{,}71 : 0{,}58.$$

Dans le réseau à faces centrées on a:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{4} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0{,}71 : 1{,}15.$$

Enfin, dans le réseau cube centré, on a:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = 1 : 1{,}41 : 0{,}58.$$

Le diagramme radiographique du cristal du cuivre métallique donne les valeurs suivantes des distances réticulaires:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1{,}80\ \text{Å} : 1{,}28\ \text{Å} : 2{,}07\ \text{Å}.$$

Comme on l'a déjà indiqué dans le chapitre treize, l'Angström Å $= 1 \cdot 10^{-8}$ cm.

Les valeurs trouvées pour le cuivre sont donc celles du réseau cube faces centrées dont l'arête a = 3,60 Å. Pour vérifier ces résultats nous pouvons calculer le nombre d'atomes du cuivre contenu dans une maille structurale à l'aide de la formule:

$$n = \frac{V\rho}{1{,}66 \cdot 10^{-24} M},$$

avec n — nombre d'atomes;
V — volume de la maille;
ρ — poids spécifique du cuivre;
M — poids moléculaire (atomique) du cuivre;
$1{,}66 \cdot 10^{-24}$ — poids d'un atome d'hydrogène en grammes.

Dans le cas considéré nous avons:

$$n = \frac{(3{,}60)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 8{,}86}{1{,}66 \cdot 10^{-24} \cdot 63{,}6} = 3{,}96.$$

Le nombre n doit être entier. Il faut donc arrondir 3,96 jusqu'à 4. L'écart 0,04 doit être imputé aux imprécisions expérimentales dans la détermination de a, ρ et M.

Dans le réseau simple à chaque maille correspond un atome. On peut le montrer de la façon suivante.

1) Dans un réseau simple les particules matérielles n'occupent que les sommets des angles de la maille.

2) Un sommet est commun à 8 parallélépipèdes du réseau cristallin. Donc sur chaque sommet de la maille est fixée la huitième partie de l'atome qui occupe ce sommet.

3) Une maille possède 8 sommets; il lui correspond donc un atome.

Un raisonnement analogue nous amène à conclure que dans le réseau centré à chaque maille correspondent deux atomes, tandis que dans le réseau à faces centrées à chaque maille correspondent 4 atomes. Cela concorde avec les résultats de l'étude du cuivre.

Les réseaux réels sont habituellement groupés suivant des types bien déterminés. Les bases de cette classification sont:

1. La nature des particules élémentaires formant le réseau. On distingue des réseaux à m o l é c u l e s, des réseaux à i o n s, des réseaux à a t o m e s et des réseaux à i o n s c o m p l e x e s, etc.

2. Le nombre des éléments contenus dans la formule. On distingue les réseaux AX, AX_2, A_2X_3, etc.

3. La disposition des particules élémentaires. Le type de réseau est dénommé d'après une combinaison chimique caractéristique à structure analogue. Par exemple: structure du chlorure de sodium, du chlorure de césium, du diamant, du graphite. Il existe de nombreux exemples de ce genre.

Afin de rendre la structure plus expressive et de faciliter la détermination de l'espace occupé par les particules on a introduit la notion d'indice de coordination ou coordinence. Ce terme est l'expression de l'union d'un atome

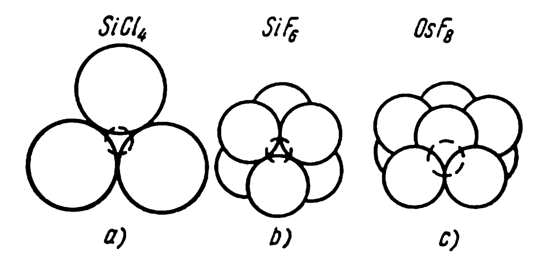


Fig. 228. Arrangement des ions pour des coordinences 4, 6 et 8

donné à ses voisins se trouvant à une distance égale de lui. La fig. 228 montre la disposition des ions pour plusieurs sortes de coordinence: 4 pour $SiCl_4$, 6 pour SiF_6 et 8 pour OsF_8.

La dimension des particules élémentaires, ou leur rayon ionique et atomique, joue un rôle essentiel dans l'arrangement des particules dans un réseau cristallin.

Les valeurs de rayons ioniques atomiques des divers éléments chimiques ont été déterminées en 1926 par V. Goldschmidt. Le tableau 12 donne celles d'entre elles qui ont une importance dans la structure des minéraux.

Tableau 12

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Na^{1+}0,98	Mg^{2+}0,78	Al^{3+}0,57	C 0,77	N 0,71	O^{2-}1,32	F^{1-}0,83	Fe^{2+}0,83
							Co^{2+}0,82
K^{1+}1,33	Ca^{2+}1,06		Si^{4-}1,98	As^{3+}0,69	S^{2-}1,74	Cl^{1-}1,81	Fe^{3+}0,67
							Ni^{2+}0,78
Cu^{1+}1,27	Zn^{2+}0,83		Si^{4+}0,39	Sb^{3+}0,90	S^{6+}0,34	Mn^{3+}0,91	
Cs^{1+}1,65	Sr^{2+}1,27		Ti^{4+}0,64		Cr^{3+}0,65	Br^{1-}1,96	
	Ba^{2+}1,43		Zr^{4+}0,87		Mo^{4+}0,68	I^{1-}2,20	
			Sn^{4+}2,15		W^{4+}0,68		
			Sn^{4+}0,74		U^{4+}1,05		

Si l'on considère les particules comme des sphères incompressibles, la structure doit être stable lorsque les cations chargés positivement sont entourés par des anions chargés négativement de sorte que toutes les particules se touchent. Cette disposition n'est possible pour une coordinence donnée que pour des valeurs bien déterminées des anions et des cations.

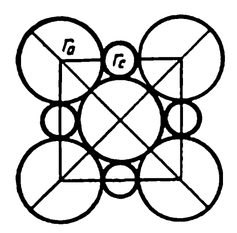


Fig. 229. Section passant par les centres de cations et d'anions

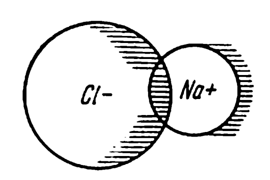


Fig. 230. Polarisation des ions

Considérons le cas où la coordinence est 6. Un cation qui est une sphère de rayon r_c (fig. 228, *b* et fig. 229), est entouré par six anions, qui sont des sphères de rayon r_a, disposées dans l'espace aux sommets d'un octaèdre.

Sur la section par un plan passant par les centres de quatre anions (fig. 229) on voit que le côté du carré a pour valeur $2r_a + 2r_c$. La longueur de la diagonale $2r_a + 2r_a$ de ce carré est donc:

$$(2r_c + 2r_a)\sqrt{2} = 4r_a.$$

En multipliant les deux membres de cette égalité par $\sqrt{2}$, nous obtenons:

$$4r_c + 4r_a = 4r_a\sqrt{2}.$$

Après division par $4r_a$, nous obtenons:

$$\frac{4r_c}{4r_a} + \frac{4r_a}{4r_a} = \frac{4r_c\sqrt{2}}{4r_a},$$

ou encore, après simplification:

$$\frac{r_c}{r_a} = \sqrt{2} - 1; \ r_c : r_a = \sqrt{2} - 1 = 0,41.$$

Si le rayon d'un anion est inférieur au rayon d'un cation, nous avons le rapport inverse, soit $1/0,41 = 2,41$.

Les deux valeurs trouvées, 0,41 et 2,41, ont les limites inférieure et supérieure de stabilité de la structure de la coordinence 6.

Pour des coordinences différentes les limites de stabilité seront les suivantes:

Tableau 13

Coordinence	Forme de l'enveloppe	Limites de stabilité
2	haltères	0-0,15 et 6,45-∞
3	triangle	0,15-0,22 et 4,45-6,45
4	tétraèdre	0,22-0,41 et 2,41-4,45
6	octaèdre	0,41-0,73 et 1,37-2,41
8	cube	0,73-1,37
12	cube-octaèdre	1

Mais les rayons des ions ne sont pas des grandeurs constantes, car ces particules ne sont pas des sphères incompressibles. Quand un ion se trouve dans un champ électrique, il se déforme sous l'influence des charges de signe opposé des ions qui l'entourent. On observe ce qu'on appelle la polarisation ionique (fig. 230). Plus est grand son rayon, plus est faible sa charge, plus grande sera la polarisation de l'ion. Cette propriété est surtout propre aux anions. Les cations sont, au contraire, généralement caractérisés par des dimensions plus petites et des charges plus fortes. Ils se polarisent moins, mais leur action polarisatrice sur les anions voisins est d'autant plus grande.

V. Goldschmidt a énoncé de la façon suivante la loi fondamentale de la cristallochimie: *la structure d'un cristal est définie par le nombre de ses unités structurales, ainsi que par le rapport de leurs dimensions et leurs pouvoirs polarisants.*

La composition chimique des diverses espèces cristallines est liée à leurs formes par la règle approximative suivante de P. Groth: *la symétrie d'une espèce est, en général, d'autant plus élevée que sa composition chimique est plus simple.*

Bien que cette règle soit approximative, elle se justifie dans la très grande majorité des cas. C'est ainsi que les corps chimiquement les plus simples cristallisent le plus souvent dans le système cubique ou hexagonal, comme le montrent les données suivantes.

27 éléments cristallisent dans le système cubique; 8 cristallisent dans le système hexagonal et 13 dans les deux à la fois. Ceci est possible grâce au phénomène du polymorphisme. Ce dernier se manifeste par la propriété de certaines substances (corps simples ou corps composés) de cristalliser en plusieurs phases solides différant par les constantes de leurs réseaux cristallins. Ces substances peuvent donner des cristaux à formes extérieures diverses et de propriétés physiques différentes si les conditions physiques et chimiques de la cristallisation ne sont pas les mêmes. Chacune de ces phases est une variante polymorphique.

Le polymorphisme est une propriété extrêmement répandue des cristaux. On peut citer comme exemple le diamant (système cubique) et le graphite (système hexagonal), le soufre qui donne plusieurs variantes (rhombique, monoclinique, hexagonal), le sulfure de zinc qui comporte une forme cubique, la blende, et une forme hexagonale, la wurzite.

Le bioxyde de titane TiO_2 comporte trois variantes: le rutile tétragonal, l'anatase également tétragonale, mais d'une autre structure, et la brookite qui est rhombique. L'azotate d'ammonium NH_4NO_3 comporte plusieurs variantes, avec transformation d'une variante à l'autre lors de changement de température. Un exemple caractéristique nous donnent la calcite et l'aragonite qui ont des formules identiques ($CaCO_3$) mais des formes extérieures ainsi que des propriétés physiques très différentes. La calcite trigonale cristallise dans la classe de symétrie $L_6^3 3L^2 3PC$, tandis que l'aragonite, qui est rhombique, cristallise dans la classe $3L^2 3PC$.

Signalons encore un phénomène qui a une grande importance pour l'étude des cristaux naturels. Il s'agit de l' i s o m o r p h i s m e, découvert en 1819 par Mitscherlich. *On appelle substances isomorphes les substances qui ont une composition chimique semblable et dont les mailles cristallines ont des constantes proches.*

On dit que des formules chimiques sont semblables lorsqu'elles ont les mêmes nombres d'ions positifs et négatifs, par exemple: $BaSO_4$ et KBF_4; $CaTiO_3$ et $KMgF_3$.

L'isomorphisme est dit parfait si les deux espèces peuvent donner des cristaux mixtes (cristaux de compositions différentes), quels que soient les rapports quantitatifs entre les espèces.

Dans l'isomorphisme i m p a r f a i t les deux espèces ne peuvent donner des cristaux mixtes que si leur mélange est fait dans des proportions bien déterminées.

Afin de préciser ce qui a été dit considérerons la série de sels carbonés des métaux alcalino-terreux:

1) magnésite (spath magnésien $MgCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8112$;

2) calcite (spath calcaire $CaCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8543$;

3) smithsonite (spath de zinc $ZnCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8063$;

4) otavite (spath de cadmium $CdCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8090$;

5) rodochrosite (spath de manganèse $MnCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8184$;

6) sidérite (spath de fer $FeCO_3$) avec un rapport $a : c = 0,8184$.

Toutes ces espèces cristallisent dans la classe scalénoédrique $L_6^3 3L^2 3PC$ du système trigonal et ont un clivage facile suivant le rhomboèdre $(10\bar{1}1)$. La magnésite et la sidérite donnent une série isomorphe complète $(Fe, Mg)CO_3$ et sont un exemple d'iso-

morphisme parfait. Par contre, la calcite et la magnésite donnent une seule espèce de composition intermédiaire qui est la dolomite $MgCa(CO_3)_2$. C'est un exemple d'isomorphisme imparfait.

Un autre exemple d'isomorphisme parfait nous est donné par la série très nombreuse des feldspaths qui sont des mélanges d'albite $NaAlSi_3O_8$ et d'anortite $CaAl_2Si_2O_8$.

En dehors de l'isomorphisme, on observe également le phénomène d'*isogonisme*. Exemple: le salpêtre du Chili $NaNO_3$ donne des rhomboèdres identiques à ceux de la calcite $CaCO_3$. Les divers angles de ces rhomboèdres sont égaux, et pourtant ces substances ne donnent pas de cristaux mixtes.

On distingue également l'isomorphisme *isovalent* ou *homovalent* et l'isomorphisme *hétérovalent*. Dans le premier cas, l'identité des valences est obligatoire. Exemple: dans les combinaisons isomorphes KH_2PO_4 et KH_2AsO_4, le phosphore et l'arsenic sont tous deux pentavalents. Dans l'isomorphisme hétérovalent les ions qui se remplacent mutuellement ont des valences différentes. Exemple: $FeCO_3$ et $ScBO_3$, où le fer bivalent est remplacé par le scandium trivalent, et le carbone tétravalent est remplacé par le bore qui est trivalent. Il suffit donc que les ions aient des dimensions voisines pour pouvoir se remplacer mutuellement.

Structures cristallines types

Corps simples. 1. On a déjà indiqué que le cuivre a un réseau cube faces centrées (fig. 231). La longueur de l'arête du cube est $a = 3{,}60$ Å. L'or ($a = 4.07$ Å), l'argent ($a = 4{,}08$ Å), le fer-gamma ($a = 3{,}63$ Å) et de nombreux autres éléments chimiques possèdent une structure analogue.

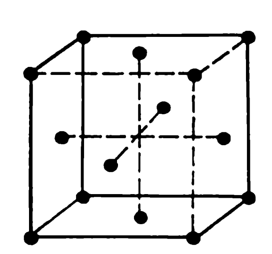


Fig. 231. Structure du cuivre

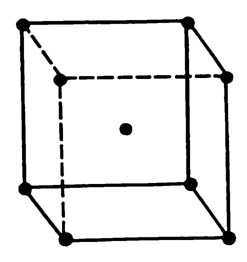


Fig. 232. Maille cristalline centrée

2. Le fer-alpha-béta-et delta: réseaux cube centré (fig. 232) dont les arêtes ont des longueurs respectives de 2,80 Å; 2,90 Å et 2,93 Å. Le sodium et le potassium ont la même structure. On a $a = 4{,}30$ Å pour le premier et $a = 5{,}20$ Å pour le deuxième.

3. On obtient la structure du diamant, $a = 3{,}55$ Å (fig. 233), si l'on divise une maille cube faces centrées en 8 mailles plus petites, par trois plans perpendiculaires entre eux, et si l'on place un atome supplémentaire au centre de deux petits cubes du haut (cube de devant droit et cube de derrière gauche) et de deux petits cubes du bas (de devant gauche et de derrière droit). On peut aussi considérer cette structure comme formée d'atomes entourés chacun par un enveloppement tétraédrique (fig. 234).

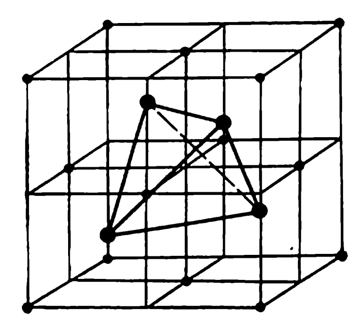


Fig. 233. Structure du diamant

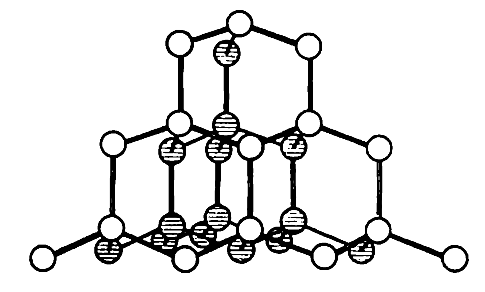


Fig. 234. Structure du diamant représentée sous forme d'atomes en enveloppement tétraédrique

4. Le graphite a un réseau hexagonal stratifié (fig. 235). Le côté de chaque hexagone de base a pour longueur $a = 2{,}46$ Å ; la hauteur d'une maille est $c = 6{,}82$ Å et la distance entre deux couches est $c/2 = 3{,}41$ Å.

5. Le magnésium ainsi que le zinc, le cadmium, le titane et plusieurs autres corps simples ont une maille hexagonale bases centrées. Au centre de la maille se trouvent encore trois atomes occupant les centres de trois des six prismes triangulaires obtenus par division de la maille élémentaire par trois plans verticaux (fig. 236). Pour le magnésium, le côté de la base est $a = 3{,}20$ Å et la hauteur de la maille est $c = 5{,}20$ Å.

Composés chimiques du type AX *. 1. Structure du chlorure de sodium NaCl. Elle est formée d'un réseau cube faces centrées. Le sodium et le chlore en alternant occupent les sommets des petits cubes (fig. 237). Coordinence: 6. De nombreuses autres combinaisons binaires ont une structure semblable.

2. Structure du chlorure de césium CsCl. La structure est un réseau cube centré dans lequel l'arête du cube est $a = 4{,}11$ Å (fig. 238, *a*). Les ions d'un élément sont aux sommets des

* Dans les formules les premières lettres de l'alphabet *A*, *B*, etc., désignent les cations; les dernières, *X*, *Y*, *Z*, les anions. Les lettres *U*, *V*, *W* désignent les radicaux qui sont des anions complexes.

cubes, et les ions de l'autre occupent les centres. On peut représenter cette structure sous forme de deux réseaux cubiques simples encagés l'un dans l'autre par des translations $a/2$ (fig. 238, *b*).

3. S t r u c t u r e d e l a b l e n d e o u s u l f u r e d e z i n c ZnS. Cette structure est semblable à celle du diamant. On

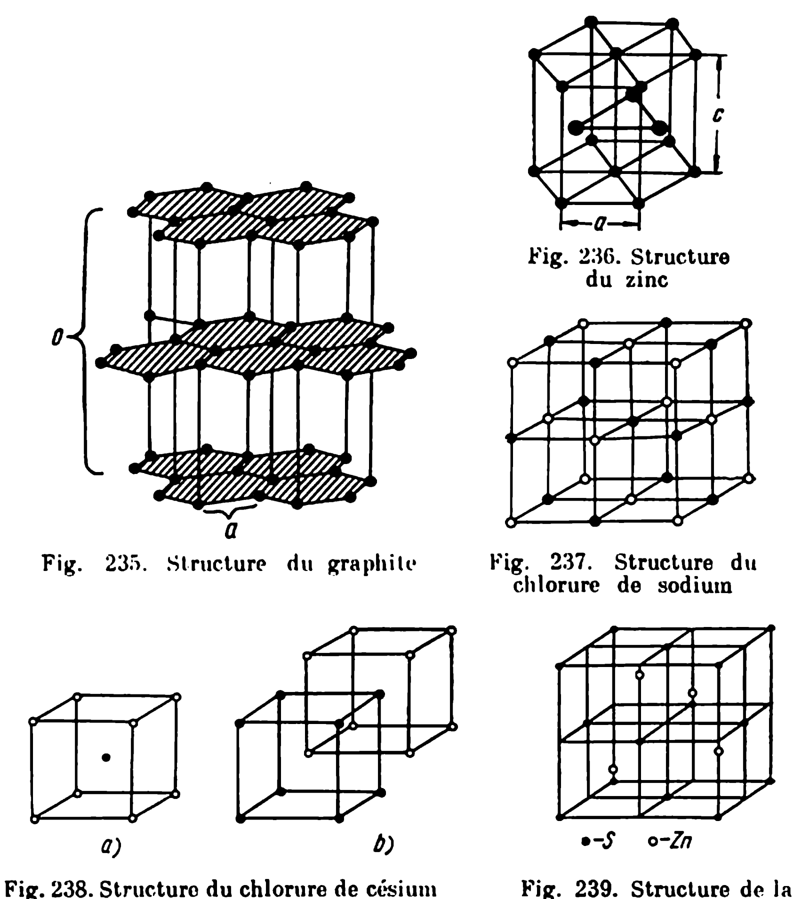


Fig. 235. Structure du graphite

Fig. 236. Structure du zinc

Fig. 237. Structure du chlorure de sodium

Fig. 238. Structure du chlorure de césium

Fig. 239. Structure de la blende

peut se la représenter sous la forme d'un cube faces centrées, divisé en 8 petits cubes (fig. 239). Les atomes de soufre occupent les sommets et les centres des faces du grand cube. Les atomes de zinc sont disposés au centre de quatre petits cubes : ce sont les deux cubes supérieurs et les deux cubes inférieurs, disposés en croix. Ces centres forment un tétraèdre régulier.

4. S t r u c t u r e d u n i t r u r e d e b o r e BN (fig. 240). Cette structure rappelle celle du graphite. Les plaquettes sont cons-

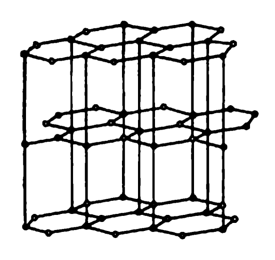


Fig. 240. Structure du nitrure de bore

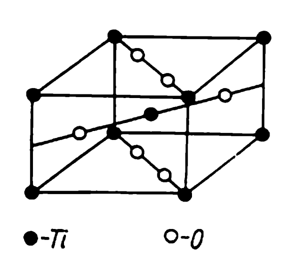


Fig. 241. Structure du rutile

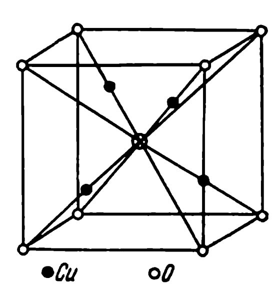


Fig. 242. Structure de la cuprite

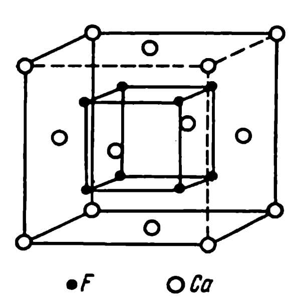


Fig. 243. Structure de la fluorine en forme du cube

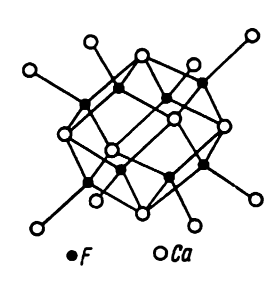


Fig. 244. Structure de la fluorine en forme d'un rhombo-dodécaèdre

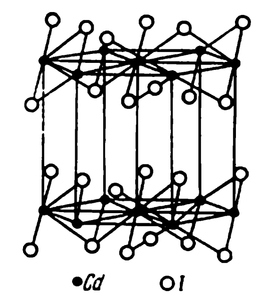


Fig. 245. Structure de l'iodure de cadmium

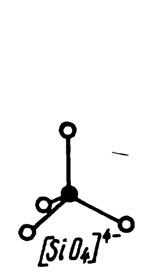


Fig. 246. Structure des silicates (SiO_4)

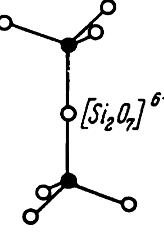


Fig. 247. Structure des silicates (Si_2O_7)

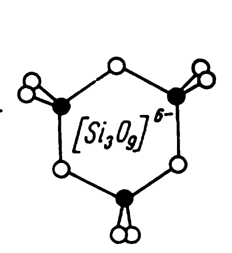


Fig. 248. Structure des silicates (Si_3O_9)

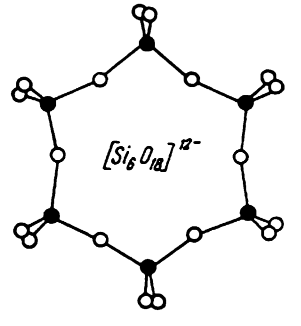


Fig. 249. Structure annulaire des silicates

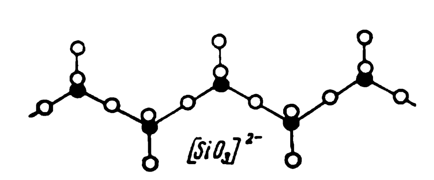


Fig. 250. Structure en chaînes des silicates

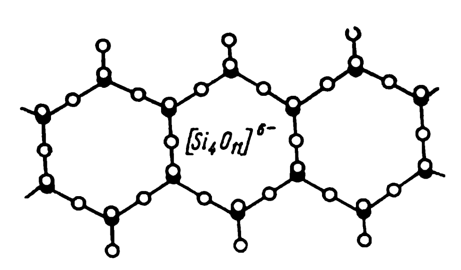


Fig. 251. Structure en anneaux des silicates

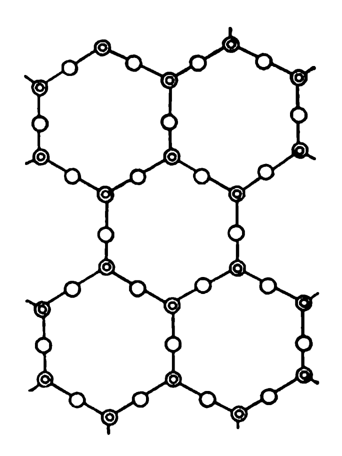


Fig. 252. Structure en feuillets des silicates

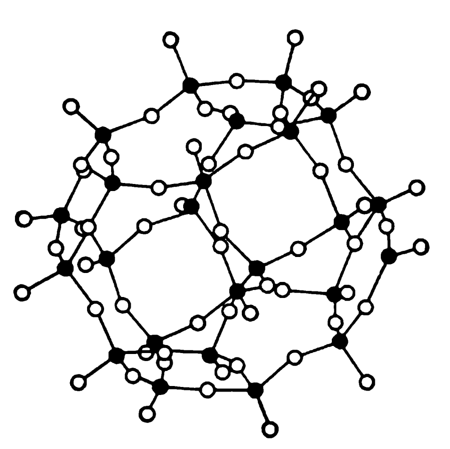
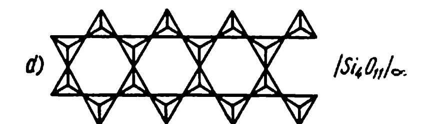
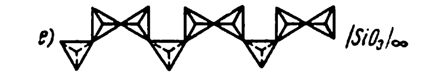


Fig. 253, *a*. Structure à charpentes des silicates









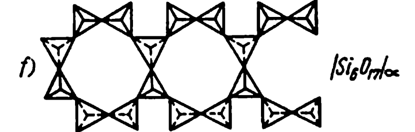


Fig. 253, *b*.

tituées par des atomes disposés aux sommets d'hexagones réguliers. Chaque atome d'un élément est entouré par trois atomes de l'autre élément.

Composés chimiques du type AX_2 *et* A_2X. Dans ces structures il y a deux types de coordinence : A relativement à X et X relativement à A.

1. Structure du rutile TiO_2. Les indices de coordination sont 6 et 3 (fig. 241) ; $a = 4{,}52$ Å et $c = 2{,}91$ Å.

2. Structure de la cuprite Cu_2O. Les indices de coordination sont 4 et 2 (fig. 242) ; $a = 4{,}26$ Å.

3. Structure de la fluorine CaF_2. Cube faces centrées occupé par les ions calcium est divisé en 8 petits cubes. Les centres de ces cubes sont occupés par des ions fluor (fig. 243) ; a 5,45 Å. On peut représenter cette structure d'une façon différente (fig. 244).

4. Structure de l'iodure de cadmium CdI_2 (fig. 245). Les indices de coordination sont 5 et 3. Cette espèce est un exemple de structure stratifiée. Les couches des atomes de cadmium sont intercalées entre deux couches d'atomes d'iode. Ces arrangements d'atomes à trois couches se répètent dans la structure. Les forces de liaison sont beaucoup plus puissantes à l'intérieur des couches qu'entre les assemblages à trois couches. C'est là une explication des clivages qui s'observent parallèlement aux couches.

Silicates. La structure de ces composés chimiques de formule souvent très compliquée est régie en premier lieu par le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'oxygène.

Si le rapport est égal à 1 : 4, chaque ion silicium est entouré par quatre ions oxygène ; on obtient des structures tétraédriques (fig. 246). Si ce rapport est égal à 2 : 7, un ion oxygène est commun à deux tétraèdres voisins (fig. 247). Si ce rapport est égal à 1 : 3, on obtient des structures annulaires (fig. 248 et 249). Si ce rapport correspond à une formule du type Si_nO_{3n}, on obtient la structure en chaînes de la fig. 250.

Si la formule est plus compliquée, on voit apparaître des structures en anneaux ou zones (fig. 251), des structures en feuillets (fig. 252) et des structures à charpentes (fig. 253).

Assemblages compacts

Pauling a proposé de considérer les structures cristallines comme constituées non pas par des sphères mais par les polyèdres. Les fig. 254 et 255 montrent comment on peut passer d'un assemblage de sphères à des assemblages de tétraèdres et d'octaèdres. On réunit les centres des anions qui entourent un cation. On obtient des

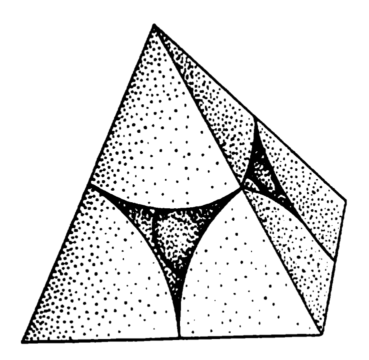


Fig. 254. Centres des sphères formant un tétraèdre

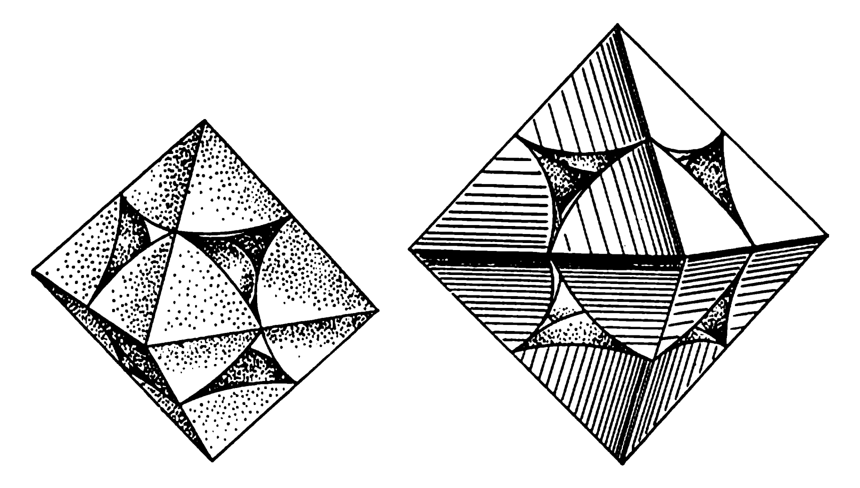


Fig. 255. Centres des sphères formant un octaèdre

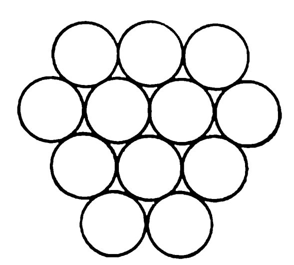


Fig. 256. Remplissage du plan par des sphères (une couche)

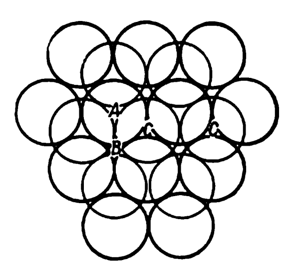


Fig. 257. Remplissage du plan par des sphères (deux couches)

tétraèdres pour la coordinence 4 (fig. 254) et des octaèdres pour la coordinence 6 (fig. 255).

Le savant soviétique N. Bélov a établi les polyèdres correspondant à d'autres coordinences. Il s'est basé sur le principe des *assemblages compacts*.

On peut définir ce principe de la façon suivante. Considérons une couche de sphères égales et disposons-les sur un plan de façon qu'elles se touchent (fig. 256). Si l'on place sur cette couche une deuxième couche (fig. 257), les sphères se placent dans les creux de la première couche. L'arrangement de ces deux couches ne peut stre qu'unique, si les diamètres de toutes les sphères sont égaux et êi elles se touchent.

Mais la troisième couche peut prendre deux positions. Si l'on examine les creux entre les sphères de la deuxième couche, on constate qu'ils ne sont pas identiques. Certains creux se trouvent au-dessus d'une sphère de la première couche (creux marqués des lettres *A* et *C* sur la fig. 257), tandis que d'autres (marqués par la lettre *B*) se trouvent au-dessus de la lacune laissée par les sphères de la première couche. Il en résulte qu'en plaçant les sphères de la troisième couche on obtient deux assemblages compacts différents.

Si l'on place les sphères de la troisième couche de façon que celles-ci ne se trouvent pas au-dessus d'une sphère de la première couche, c'est-à-dire si on les place dans les creux *B* (fig. 257), on obtient l'assemblage compact *cubique*. Si l'on place les sphères de la troisième couche de façon que chacune d'elles se trouve au-dessus d'une sphère de la première couche (c'est-à-dire dans les creux *A*), on obtient un autre assemblage qui est l'assemblage compact *hexagonal*. Dans ce dernier cas la structure admet des lacunes verticales dans lesquelles on peut introduire des tiges fines traversant tout l'assemblage. Dans ces deux variantes d'arrangements les sphères occupent 74,05% de l'espace total.

Chapitre XV

*

LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX

De toutes les propriétés physiques des cristaux c'est leurs propriétés optiques qui sont de loin les plus importantes pour les géologues. Elles sont la base de toute détermination de la composition minéralogique des terrains par la méthode des observations microscopiques.

Nous ne pouvons donner ici que des indications très élémentaires sur ces propriétés et leurs méthodes d'études. On trouvera un exposé plus détaillé dans un cours de pétrographie.

Il existe plusieurs théories de la nature des phénomènes lumineux. Dans l'énoncé qui suivra nous adopterons la théorie mécanique de Huyghens, légèrement modifiée par la théorie plus récente de Maxwell.

Principes de l'optique géométrique

La lumière est considérée comme une vibration harmonique du champ électrique et magnétique (vecteurs) de directions perpendiculaires à celle de la propagation de la lumière. La fig. 258 donne une représentation de la vibration harmonique des vecteurs électrique et magnétique.

Considérons un point *a* qui se déplace d'un mouvement uniforme sur une circonférence de rayon *R*.

Menons deux diamètres perpendiculaires et projetons le point *a* sur l'un de ces diamètres qui est le diamètre vertical dans notre exemple. La projection du point *a* sur le diamètre vertical est le point *p*. Si le mouvement de *a* sur le cercle est uniforme, celui de sa projection *p* ne l'est pas. La vitesse du point *p* est maximale au centre du cercle et elle diminue au fur et à mesure que *p* s'en éloigne. La vitesse est nulle aux points d'intersection du cercle avec le diamètre vertical.

Si nous traçons la courbe représentant les variations de la vitesse du point p, nous obtenons une sinusoïde. Cette courbe donne une représentation de la vitesse du point p à chaque instant.

Si au lieu de la vitesse du point p nous considérons les valeurs de l'intensité du vecteur électrique ou magnétique aux divers instants, la sinusoïde nous donnera l'image de ces variations à chaque

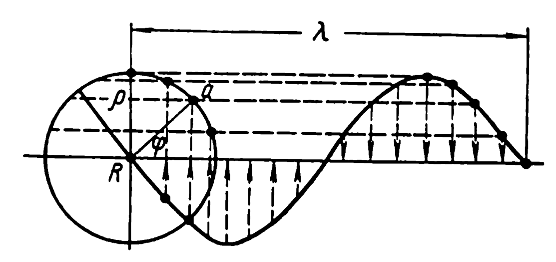


Fig. 258. Mouvement de vibration harmonique

instant. L'angle qui définit la position du point a sur le cercle, c'est-à-dire l'état de la vibration à l'instant considéré, est appelé phase de vibration. La distance λ comprise entre deux points homologues de la sinusoïde est la longueur d'onde. La distance parcourue par le rayon lumineux en

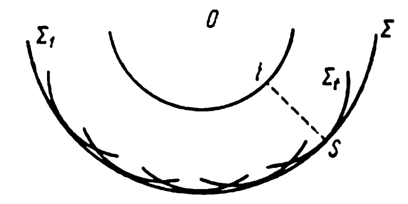


Fig. 259. Construction d'une surface d'onde sphérique

Fig. 260. Construction d'une surface d'onde plane

une seconde dans le vide est la vitesse de la lumière v_0. En divisant cette vitesse par la longueur d'onde, nous obtenons:

$$\frac{v_0}{\lambda} = \nu.$$

Cette dernière grandeur est la fréquence de vibration. La couleur de la lumière dépend de la longueur d'onde. L'amplitude de la vibration est désignée par la grandeur R. L'intensité de la lumière est une fonction de l'amplitude de la vibration; elle augmente proportionnellement au carré de celle-ci.

Selon la théorie de Huyghens, quand les vibrations lumineuses se propagent dans un milieu isotrope, chaque point se trouvant à une même distance de la source du mouvement vibratoire peut être assimilé à une nouvelle source d'oscillations. Pour déterminer la direction du rayon lumineux nous devons construire la surface d'onde élémentaire Σ_t par rapport à chaque nouvelle source (t sur la fig. 259). On mène ensuite la surface $\Sigma\Sigma_1$ tangente à toutes les surfaces précédentes. Cette surface est la surface directrice ou surface d'onde. Les droites qui joignent les sources d'émission et les points de tangence sont les directions des rayons (tS sur la fig. 259). Si la source originale d'émission de la lumière est infiniment éloignée. tous les rayons deviennent parallèles, et la lumière se propage par ondes planes (fig. 260).

Dans un milieu isotrope la normale à la surface d'onde est confondue avec le rayon lumineux passant par le point de tangence.

Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope

Dans un milieu anisotrope la propagation de la lumière est régie par des lois tout à fait différentes. La surface d'onde n'est plus sphérique et a une forme plus compliquée. Aussi dans la plupart des cas la direction de propagation d'une onde, c'est-à-dire de la normale, ne correspond plus à la direction des rayons lumineux.

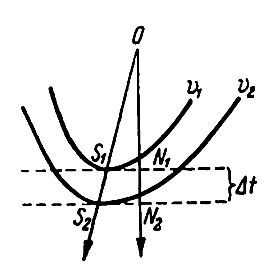


Fig. 261. Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope

Si une onde lumineuse ayant la forme d'un ellipsoïde se propage à partir d'un point O (fig. 261) dans un milieu anisotrope, le rayon OS_1 ne coïncide pas avec la normale ON_1 à la surface d'onde. Après un petit intervalle de temps Δt la surface d'onde passe de la position v_1 à la position v_2. Comme on a $S_1S_2 \neq N_1N_2$. les vitesses du rayon lumineux et de la normale sont inégales dans le milieu anisotrope.

Comme notre œil reçoit les impressions lumineuses par l'intermédiaire des ondes, nous ne traiterons dans ce qui suit que des ondes. Les lois générales de l'optique géométrique s'appliquent aux ondes et non pas aux rayons lumineux.

Polarisation de la lumière; surfaces caractéristiques des propriétés optiques des cristaux

Tout en restant perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde lumineuse, les vecteurs électrique et magnétique peuvent changer constamment de position dans l'espace au cours des vibrations. Cette situation caractérise la lumière blanche ou naturelle. Dans d'autres cas la trajectoire d'oscillations de ces vecteurs

peut acquérir une forme bien déterminée, rectiligne ou courbe. Dans ce cas on dit que la lumière est *polarisée*.

On a représenté sur la fig. 262 une coupe perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde lumineuse. Les flèches représentent les intensités de l'un des vecteurs vibrants. La fig. 262, *a* montre que la position du vecteur varie constamment avec le temps. Sur la fig. 262, *b*, au contraire, le vecteur oscille toujours dans un plan fixe.

Les oscillations des vecteurs électrique et magnétique se trouvent dans deux plans rectangulaires. Dans un but de simplification nous supposons que les trajectoires des oscillations sont des

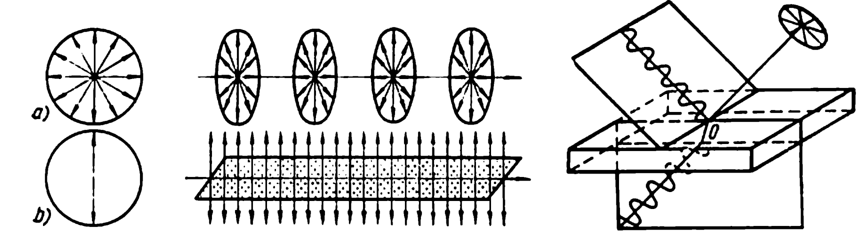


Fig. 262. Représentation schématique des oscillations lumineuses de la lumière naturelle et de la lumière polarisée

Fig. 263. Effets polarisants de la réflexion et de la réfraction

droites, et leur faisceau un plan parallèle à la direction de propagation de la lumière. Dans ce cas la lumière est dite *polarisée rectilignement*. Si la trajectoire est un cercle ou une ellipse, on dit que la lumière est polarisée *circulairement* ou *elliptiquement*.

La lumière blanche se polarise partiellement après réflexion ou réfraction ; elle se polarise totalement en milieu anisotrope. Comme la très grande majorité des milieux cristallins sont anisotropes (à l'exception des cristaux du système cubique), nous aurons affaire principalement à de la lumière polarisée.

Quand une onde lumineuse passe d'un milieu (l'air) dans un autre (le verre par exemple), elle subit à la fois une réflexion et une réfraction. Dans l'onde réfléchie (fig. 263) une partie des oscillations est polarisée dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence. L'onde réfractée est enrichie par des oscillations du plan de la figure qui est parallèle au plan d'incidence. Il y a polarisation partielle. Le degré de cette polarisation dans les deux ondes (réfléchie et réfractée) dépend de l'angle d'incidence et de l'indice de réfraction des deux milieux. La répétition du phénomène decrit accroît le pourcentage des ondes polarisées.

L'angle d'incidence le plus favorable, c'est-à-dire celui qui conduit à une polarisation presque totale des deux ondes est l'angle

dont la tangente est numériquement égale à l'indice de réfraction du verre, si le premier milieu est le vide ou bien l'air.

Lorsque la lumière naturelle pénètre dans un milieu cristallin anisotrope, l'onde lumineuse se décompose en deux ondes de polarisation plane rectangulaires. Ces ondes ont des propriétés différentes d'où des appellations distinctes.

Considérons d'abord le cas des cristaux dont la symétrie appartient aux systèmes intermédiaires (trigonal, tétragonal et hexagonal). Après pénétration dans ce milieu, l'onde naturelle se décompose en deux ondes polarisées planes; la première se propage avec une vitesse inchangée dans toutes les directions et a donc un indice de réfraction constant. Cette onde qui est l'analogue de l'onde sphérique du milieu isotrope (sauf qu'elle est polarisée) est appelée onde o r d i n a i r e et on la désigne par *o* ou bien ω. La vitesse de propagation de l'autre onde, et par suite son indice de réfraction, varient avec la direction prise dans le milieu cristallin. La figure qui caractérise sa surface de propagation est un ellipsoïde de révolution. Cette deuxième onde est appelée onde e x t r a o r d i n a i r e et est désignée par *e* ou bien ε.

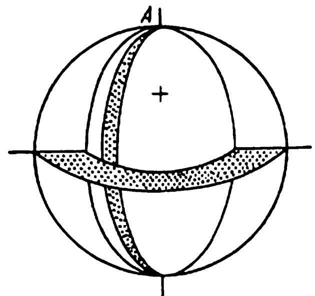


Fig. 264. Surface d'onde dans un cristal positif uniaxial

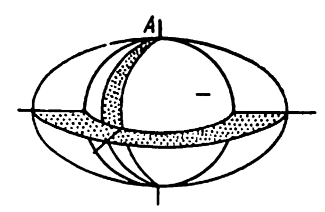
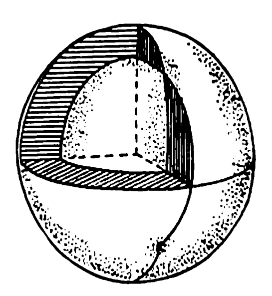


Fig. 265. Surface d'onde dans un cristal négatif uniaxial

Examinons maintenant la propagation des deux ondes partant d'une source lumineuse située dans un milieu anisotrope, lorsque les vitesses de propagation sont différentes.

Comme nous avons deux ondes différentes, nous devons avoir deux surfaces d'onde inscrites l'une dans l'autre. La vitesse de l'onde ordinaire peut être supérieure ou inférieure à celle de l'onde extraordinaire. Dans le premier cas nous avons un ellipsoïde de révolution inscrit dans une sphère (fig. 264). Dans le deuxième cas c'est la sphère qui est inscrite dans l'ellipsoïde de révolution (fig. 265). Dans les deux cas les surfaces sont tangentes entre elles en deux points diamétralement opposés. Les vitesses des deux ondes sont identiques suivant la direction *A*, déterminée par ces points. Autrement dit, il n'y a pas de biréfraction suivant cette direction qu'on appelle a x e o p t i q u e.

Dans les cas examinés il n'existe qu'une seule direction ayant cette propriété. C'est pourquoi les cristaux des systèmes trigonal, tétragonal et hexagonal sont appelés u n i a x i a u x. Si la vitesse de l'onde ordinaire est supérieure à la vitesse de l'onde extraordinaire (fig. 265), on dit que le cristal est o p t i q u e m e n t p o s i t i f. Dans le cas contraire (fig. 265) le cristal est o p t i q u e m e n t n é g a t i f. Une section normale à l'axe optique est toujours une section circulaire, puisque cet axe optique coïncide avec l'axe de révolution de l'ellipsoïde.


Fig. 266. Surface d'onde dans un cristal biaxial

Considérons maintenant un autre groupe de milieux anisotropes, c'est-à-dire les cristaux des systèmes inférieurs: rhombique, monoclinique et triclinique. Une onde de la lumière naturelle qui pénètre dans ces cristaux est encore décomposée en deux ondes qui sont polarisées suivant deux plans rectangulaires. Mais il n'y a pas ici d'onde ordinaire dans le sens entendu pour les cristaux uniaxiaux, car cette onde ne se propage pas suivant une surface sphérique. Les deux ondes ont des surfaces de propagation plus compliquées. Ces deux surfaces d'onde se coupent en quatre points. Les directions qui joignent ces points deux à deux sont des axes optiques. Nous avons donc ici deux axes optiques A_1 et A_2, c'est pourquoi les cristaux des systèmes inférieurs sont appelés des cristaux b i a x i a u x.

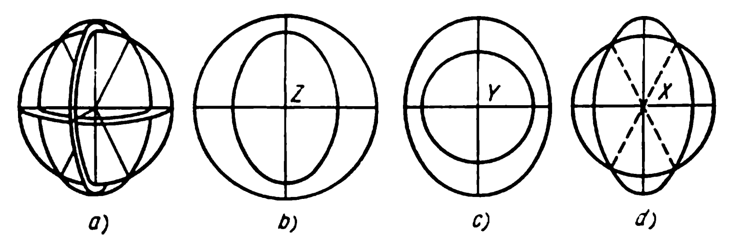


Fig. 267. Sections principales des surfaces d'onde des cristaux biaxiaux: *a*) position des sections principales; *b*) section perpendiculaire à l'axe Z; *c*) section perpendiculaire à l'axe Y; *d*) section perpendiculaire à l'axe X

La fig. 266 représente la surface d'onde d'un cristal biaxial. Les sections principales de cette surface d'onde sont représentées sur la fig. 267.

Pour construire les surfaces d'onde on peut se servir d'une surface imaginaire que l'on appelle e l l i p s o ï d e d e F r e s n e l. Pour chaque espèce cet ellipsoïde a une forme particulière et une orientation bien déterminée par rapport aux éléments de symétrie

du cristal. Pour trouver la vitesse des deux ondes suivant une certaine direction OS (fig. 268), il faut mener une section centrale de l'ellipsoïde de Fresnel perpendiculairement à OS. Les longueurs des deux demi-axes de l'ellipse de la section sont les vitesses des deux ondes suivant OS. Si nous portons ces deux longueurs sur la droite OS à partir du centre, nous obtenons deux points appartenant aux deux surfaces d'onde.

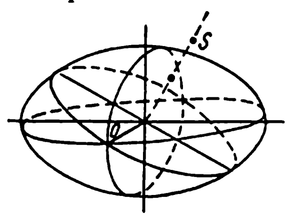


Fig. 268. Ellipsoïde de Fresnel

Si nous utilisons non pas les vitesses de propagation des ondes mais les indices réels de réfraction et si nous portons ces indices dans la direction des oscillations des ondes correspondantes, nous obtenons au lieu de deux surfaces un seul ellipsoïde. Cette figure est appelée i n d i c a t r i c e o p t i q u e.

Dans les cristaux du système cubique qui sont isotropes l'indicatrice est sphérique.

Dans les systèmes intermédiaires qui sont optiquement uniaxiaux l'indicatrice est un ellipsoïde de révolution. Cet ellipsoïde est allongé suivant l'axe optique si le cristal est positif ($n_e > n_o$), il est aplati suivant l'axe optique si le cristal est négatif ($n_o > n_e$). La valeur absolue de la différence $n_o - n_e$ est appelée i n t e n s i t é ou v a l e u r d e l a b i r é f r i n g e n c e et est désignée par R.

Dans les systèmes inférieurs l'indicatrice optique est un ellipsoïde à trois axes inégaux. Les longueurs des demi-axes des trois sections principales de cet ellipsoïde sont les indices de réfraction : n_g maximal, n_p minimal et n_m moyen. Un ellipsoïde à trois axes inégaux possède deux sections circulaires perpendiculaires aux axes optiques. Pour s'en convaincre examinons la construction suivante (fig. 269).

Fig. 269. Sections planes de l'indicatrice d'un cristal biaxial

Dans l'ellipsoïde représenté schématiquement l'indice de réfraction maximal n_g est dirigé verticalement ; l'indice de réfraction minimal n_p est dirigé horizontalement de gauche à droite et l'indice moyen n_m est également horizontal et dirigé sur la gauche (sur la figure, il est incliné vers le bas). Les trois sections principales sont des ellipses.

Considérons deux de ces ellipses : la première ayant pour demi-axes n_g et n_m, et la deuxième ayant pour demi-axes n_m et n_p. Ces deux sections ont un axe commun qui est n_m. Si nous menons d'autres sections passant par l'axe n_m et ayant pour deuxième axe une droite qui se déplace de n_g à n_p, il existe certainement à l'intérieur de l'angle

droit n_gOn_p une section pour laquelle les deux axes sont égaux à n_m. Cela tient à ce que $n_g > n_m > n_p$. Cette section est un cercle, et sa normale est l'axe optique.

Pour passer de la section n_mn_g à la section n_mn_p, on peut suivre deux sens en partant du point n_p. Nous obtenons donc deux sections

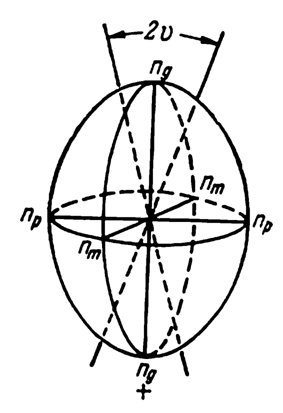


Fig. 270. Cristal biaxial positif

Fig. 271. Cristal biaxial négatif

circulaires, et par suite deux axes optiques. L'angle compris entre ces deux axes est désigné par $2V$ dans le milieu cristallin, et par $2E$ à la sortie des axes du cristal dans l'air.

Les axes optiques forment entre eux quatre angles égaux deux à deux : deux angles aigus et deux angles obtus. Par exception, ils sont rectangulaires, et les quatre angles sont alors des angles droits. La bissectrice des angles aigus est appelée *bissectrice aiguë* et celle des angles obtus est appelée *bissectrice obtuse*. Quand la bissectrice aiguë coïncide avec n_g, c'est un *cristal biaxial positif* (fig. 270). Quand elle coïncide avec n_p, c'est un *cristal biaxial négatif* (fig. 271).

Lumière polarisée

On a montré plus haut qu'il y a polarisation partielle quand la lumière naturelle est réfléchie ou réfractée. Il y a polarisation totale seulement quand la lumière traverse un milieu cristallin anisotrope. C'est pourquoi on utilise depuis longtemps les cristaux pour obtenir une lumière polarisée. La seule difficulté réside dans le fait que le cristal donne deux ondes polarisées, alors qu'on a besoin d'une seule seulement. La deuxième onde peut être ou bien absorbée ou bien éteinte artificiellement. Voyons ces deux cas.

1. Une seule onde sort du cristal si la deuxième est absorbée par le milieu même du cristal. Les cristaux de tourmaline verte sont doués de cette propriété. Cette substance appartient à la classe

de symétrie bitrigonale pyramidale du système trigonal (L^33P). La tourmaline laisse passer totalement les ondes dont les vibrations sont dirigées suivant l'axe optique, tandis qu'elle absorbe presque complètement les vibrations perpendiculaires à cette direction. Si l'on découpe dans la tourmaline une lame parallèle à l'axe L^3, nous obtenons un polariseur naturel, laissant passer une onde polarisée suivant un plan connu.

En faisant passer successivement la lumière à travers deux lames de tourmaline, nous obtenons un instrument simple permettant

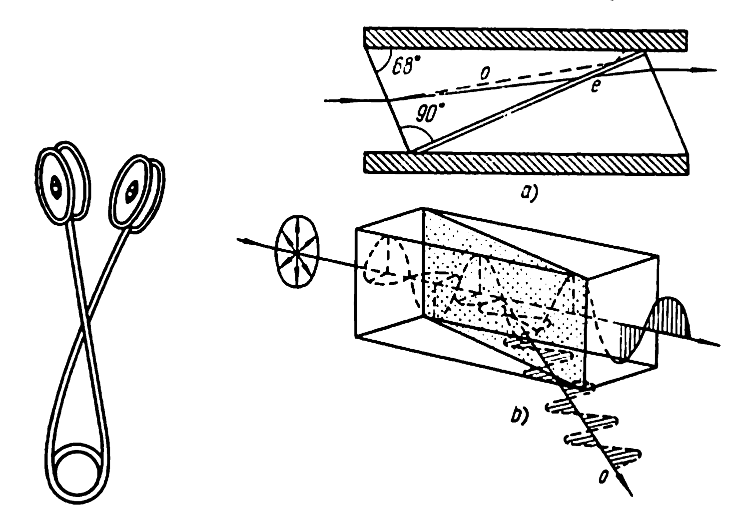


Fig. 272. Pince à tourmaline

Fig. 273. Prisme de Nicol: *a*) section, *b*) trajet des rayons

l'étude des phénomènes optiques dans les cristaux. Cet instrument est la p i n c e à t o u r m a l i n e (fig. 272). Chacune des deux lames peut tourner dans sa monture. La lame traversée par la lumière est appelée le p o l a r i s e u r. L'autre lame qui sert à étudier l'onde ayant traversé la première lame est l'a n a l y s e u r. Quand les deux lames sont parallèles, la lumière les traverse sans rencontrer d'obstacle. Si l'on fait tourner la deuxième branche d'un certain angle, l'intensité de la lumière émergente diminue et devient nulle quand cet angle est égal à 90°. Si le polariseur et l'analyseur sont parallèles, l'intensité de la lumière émergente est maximale. Si les deux lames sont à angle droit, l'intensité est minimale, et il y a extinction totale de la lumière.

Malgré la simplicité de cet instrument, la pince à tourmaline ne s'est pas répandue. Cela tient à deux causes principales: 1) les cristaux de tourmaline vert clair, complètement transparents et possédant une section transversale suffisamment grande, sont très rares;

2) la couleur des lames est souvent un obstacle à l'observation correcte de certains phénomènes optiques dans les cristaux.

On emploie aujourd'hui des plaques polarisantes préparées artificiellement qu'on appelle p o l a r o ï d e s. Les polaroïdes sont des plaques transparentes remplies dans leur masse de particules orientées très fines d'une matière possédant un dichroïsme très marqué (le dichroïsme est la propriété d'inégale absorption de la lumière dans deux directions différentes). Ces polaroïdes peuvent être de très grandes dimensions et ils laissent passer seulement une onde polarisée. On les emploie dans les domaines les plus divers, et leur fabrication est très répandue.

2. L'étude des dispositifs polarisants qui permettent d'éliminer artificiellement l'une des deux ondes sera abordée par le prisme découvert en 1828 par Nicol et qui porte son nom.

Dans le prisme de Nicol (fig. 273) on utilise le spath d'Islande (calcite $CaCO_3$). La calcite appartient à la classe de symétrie $L_6^3 3L^2 3PC$. Elle se clive facilement suivant trois plans du rhomboèdre $\{10\bar{1}1\}$ et possède une biréfringence très marquée:

$$n_o - n_e = 1{,}658 - 1{,}486 = 0{,}172.$$

Pour préparer les prismes de Nicol, ou plus simplement les nicols, on emploie une calcite translucide. Un parallélépipède de forme allongée, obtenu par clivage, est scié suivant sa petite diagonale. On taille convenablement les faces basales pour obtenir un angle approchant de 68° et on recolle les deux parties suivant le plan de section avec du baume de Canada. Examinons le trajet du rayon lumineux dans un nicol.

La lumière naturelle en pénétrant dans le prisme (fig. 273) se décompose en deux ondes polarisées suivant deux plans: l'onde ordinaire o et l'onde extraordinaire e. L'onde ordinaire, à un indice de réfraction constant ($n_o = 1{,}658$) pour la calcite, est réfléchie totalement sur la couche de baume de Canada dont l'indice de réfraction est $n = 1{,}54$ puis est complètement absorbée par la face noircie du prisme. L'onde extraordinaire a un indice de réfraction variable. Le long de la direction parallèle aux arêtes allongées du prisme cet indice est 1,516. L'onde extraordinaire durant son trajet de la calcite dans la couche de baume de Canada puis de nouveau dans la calcite n'est pas réfractée, car les deux indices de réfraction 1,516 et 1,54 sont très proches. Donc à la sortie du nicol nous avons seulement une onde extraordinaire e à polarisation plane (fig. 273).

Les cristaux de calcite de grandes dimensions, incolores et parfaitement translucides, sont très rares. Aussi ils sont de grandes valeurs. Pour réduire le prix des nicols on a proposé de remplacer la moitié à indice de réfraction proche de celui du baume de Canada ($n = 1{,}54$) par du verre. L'extinction de l'onde ordinaire se produit dans une seule des moitiés du nicol (dans la moitié supérieure gauche

sur la figure 273, *a*). La deuxième moitié du nicol peut donc être d'une matière de moindre valeur.

Le champ visuel du nicol est limité ; il est égal à 24°.

On remplace souvent les nicols par des écrans polarisants. Ces écrans sont des plaques minces et étirées en alcool polyvinylique coloré par de l'iode. Les combinaisons dichroïques iode-polyvinyle qui se forment sont disposeés parallèlement à la direction d'étirage de la plaque.

Principe du microscope polarisant

Le microscope polarisant (fig. 274) est un instrument très utilisé pour l'étude des propriétés optiques des cristaux. Sans entrer dans le détail, nous n'évoquerons que les particularités de cet instrument qui le distinguent du microscope ordinaire dont le mécanisme est supposé connu.

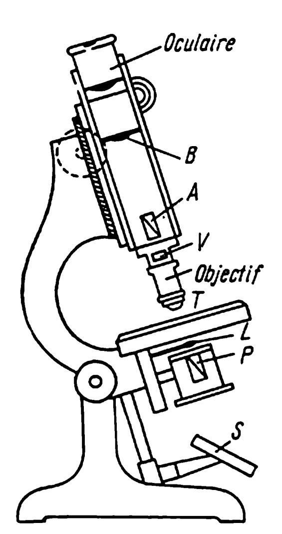


Fig. 274. Microscope polarisant

Entre le miroir *S* et la platine *T* on place un nicol *P*, appelé aussi polariseur. Le nicol peut tourner autour d'un axe perpendiculaire au plan de la platine du microscope. Entre l'objectif *Ob* et l'oculaire *Oc*, à l'intérieur du tube, on place un deuxième nicol *A* qui est l'analyseur. Ce dernier peut également tourner, et l'on peut le déplacer dans le tube du microscope.

La platine est en forme de disque tournant, gradué et muni d'un vernier fixe.

Entre le polariseur et la platine est placé un condenseur *L* à inclinaison variable. Ce condenseur est une petite lentille à forte courbure (afin d'obtenir un faisceau très convergent) appelée lentille de Laseau.

Entre l'analyseur et l'oculaire se trouve une deuxième lentille *B* escamotable. Cette lentille dite de Bertrand est un objectif d'appoint servant à l'étude des phénomènes observés dans le plan focal principal de l'objectif du microscope.

La partie inférieure du tube est munie de deux fenêtres *V* inclinées à 45° par rapport au plan de symétrie du microscope. Ces fenêtres facilitent l'introduction des dispositifs d'appoint (coins en quartz, plaques de gypse ou de mica) dont on expliquera plus loin l'utilité.

Dans l'oculaire sont passés deux fils croisés rectangulairement.

Les objectifs sont montés de façon à pouvoir être centrés relativement à l'axe du microscope.

Pour étudier les minéraux qui ne sont pas transparents, on emploie le microscope métallographique. Cet instrument est aussi un microscope polarisant, mais possédant un dispositif spécial qui permet

d'éclairer par le haut l'objet placé sur la platine du microscope. Ce dispositif, appelé « illuminateur », contient un diaphragme à iris, une lentille de collimateur et un prisme réflecteur. L'analyseur est placé devant, dans le tube d'entrée. Ce microscope possède une platine porte-objet mobile qui dispense du réglage répété de la source lumineuse à chaque mise au point.

Mesure des indices de réfraction

Examinons trois méthodes principales permettant de déterminer ces constantes optiques très importantes.

Méthode du prisme. Cette méthode repose sur la mesure de l'angle de déviation minimale.

On place un cristal de forme prismatique sur la platine d'un goniomètre à un cercle. Le collimateur émet une lumière monochromatique. Dans la traversée du cristal le rayon lumineux doit

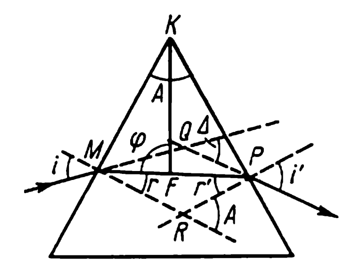


Fig. 275. Trajet des rayons correspondant à la déviation minimale (détermination de l'indice de réfraction)

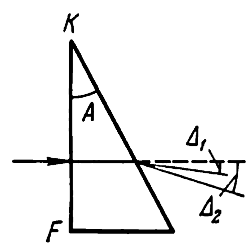


Fig. 276. Trajet des rayons dans le cas de la détermination de l'indice de réfraction à l'aide d'un demi-prisme

être perpendiculaire au plan bissecteur de l'angle au sommet du prisme (fig. 275). Sur la fig. 275, φ — angle compris entre la direction du rayon à l'intérieur du prisme et le plan KF ; Δ — déviation subie par le rayon après la traversée du prisme ; i, i' ; r, r' — angles d'incidence et angles de réfraction correspondants. Désignons par n l'indice de réfraction suivant la direction MP.

On a d'après les lois de la réfraction

$$\sin i = n \sin r ; \tag{1}$$

$$\sin i' = n \sin r'. \tag{2}$$

Dans le triangle MPR où l'angle A est un angle extérieur on a :

$$r + r' = A. \tag{3}$$

Dans le triangle MPQ où l'angle Δ est un angle extérieur la relation (3) nous permet d'écrire :

$$i + i' = A + \Delta. \tag{4}$$

Dans le triangle *KFP* où l'angle φ est un angle extérieur nous avons:

$$\varphi = 90° - r' + \frac{A}{2} = 90° + r - \frac{A}{2} = 90° + \frac{r - r'}{2}. \qquad (5)$$

Nous possédons ainsi 5 équations à 8 inconnues. Il faut déterminer trois d'entre elles pour pouvoir calculer ensuite les 5 autres.

En faisant tourner le prisme autour d'un axe parallèle à ses arêtes, nous obtenons l'angle de réfraction minimal du prisme. Dans ce cas les rayons intérieurs au prisme sont perpendiculaires au plan bissecteur de l'angle *A*. On a dans ce cas $\varphi = 90°$, et par suite $i = i'$ et $r = r'$. Il en résulte:

$$n = \frac{\sin \frac{A + \Delta}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Cette formule se simplifie si l'on sectionne le prisme suivant le plan *KF* (fig. 276), et si le rayon incident pénètre dans le cristal normalement à *KF*. On a alors:

$$n_1 = \frac{\sin (A + \Delta_1)}{\sin A};$$

$$n_2 = \frac{\sin (A + \Delta_2)}{\sin A},$$

avec n_1 et n_2 — indices de réfraction des deux ondes.

Pour déterminer rapidement les trois indices de réfraction principaux (dans les cristaux biaxiaux), il faut orienter le prisme de façon que *KF* soit parallèle à l'un des trois plans de symétrie de l'ellipsoïde. Dans le cas général il faut disposer de trois prismes. Pour les cristaux uniaxiaux un seul prisme dont les arêtes sont parallèles à l'axe optique permet de déterminer les indices de réfraction de l'onde ordinaire et de l'onde extraordinaire.

Méthode du réfractomètre ou de réflexion totale. Le rayon *VC* (fig. 277) ne peut passer du milieu *I* dans le milieu *II* (qui a un indice de réfraction plus faible) que si l'angle de réfraction i est inférieur à 90°. Dans le cas contraire le rayon est réfléchi de nouveau vers le milieu *I*. Si l'on considère le rayon *KC* comme le rayon incident et *VC* comme le rayon réfracté, la valeur limite de l'angle *R* est l'angle de réflexion totale.

En découpant dans le cristal étudié une plaquette parallèle à l'un des plans de symétrie de l'indicatrice optique et en la plaçant sur une demi-sphère en verre (fig. 278) à indice de réfraction élevé (*N*), nous pouvons mesurer deux des indices de réfraction principaux du cristal.

Désignons par *N* l'indice de réfraction du verre (de la demi-sphère) et par n' l'indice de réfraction relatif au passage du rayon

du cristal dans le verre. Nous avons:

$$N = n \cdot n'$$

où n est l'indice de réfraction cherché (correspondant au passage du rayon du verre dans l'air).

On en tire: $n' = \frac{1}{\sin R}$ et $n = N \sin R$.

En dirigeant le faisceau incident à peu près parallèlement au plan limitant la demi-sphère (fig. 279), nous apercevons dans le

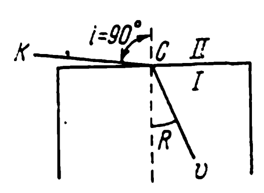


Fig. 277. Trajet des rayons dans le cas de la détermination de l'indice de réfraction par réflexion totale

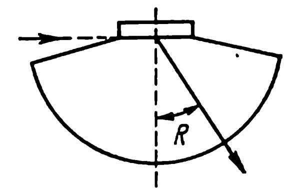


Fig. 278. Demi-sphère avec plaquette cristalline

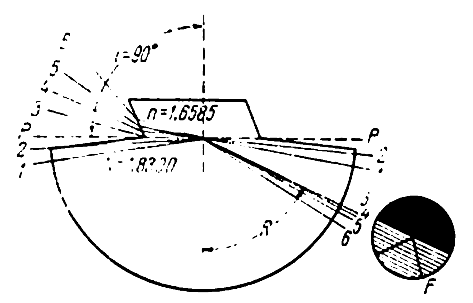


Fig. 279. Trajet des rayons dans un réfractomètre lorsque la lumière incidente est parallèle au plan limitant la demi-sphère

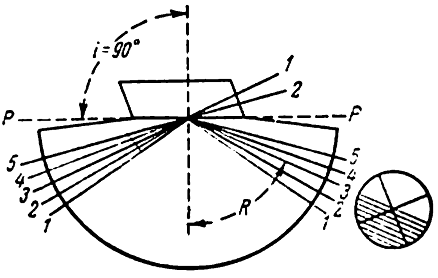


Fig. 280. Trajet des rayons dans le réfractomètre lorsque la lumière traverse la demi-sphère

champ du tube F une limite très nette qui correspond à la direction du rayon 3 pénétrant dans le verre sous l'angle de réflexion totale.

Une moitié du champ visuel est sombre, tandis que l'autre est éclairée par les rayons provenant des directions 4, 5, 6, etc.

Si la lumière incidente est dirigée à l'intérieur de la demi-sphère, on obtient la fig. 280.

Si nous connaissons N et si nous mesurons l'angle R d'après la formule précédente, nous pouvons calculer l'indice de réfraction cherché.

L'appareil servant à déterminer ces indices est appelé réfractomètre.

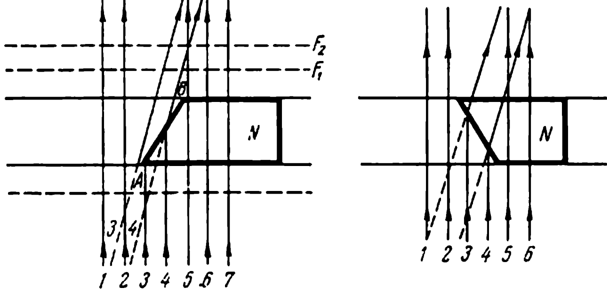
Si la plaquette cristalline a une épaisseur suffisante et si elle est découpée de façon que sa face soit parallèle à l'une des sections principales de l'indicatrice, on peut déterminer les trois indices principaux de réfraction d'un cristal biaxial.

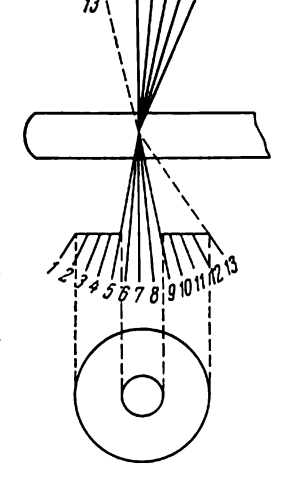
Cette méthode a l'inconvénient de ne pas permettre de déterminer les indices de réfraction très élevés, car l'indice de réfraction cherché doit toujours être inférieur à N, indice de la demi-sphère en verre. Dans les appareils récents cet indice est compris entre 1,8 et 1,9.

Méthode d'immersion. Cette méthode repose sur deux propriétés :

1) si un cristal (ou un morceau de cristal) incolore et translucide est plongé dans un liquide de même indice de réfraction, ce cristal est invisible dans le liquide ;

2) si le liquide et le cristal ont des indices de réfraction différents, il apparaît à la frontière du liquide et du cristal une b a n d e claire, dite de B e c k e. Cette propriété s'explique ainsi : soit dans le champ visuel d'un microscope une préparation formée de deux milieux en contact qui ont des indices de réfraction différents N et n. Ces deux milieux peuvent être solides (cas de deux cristaux), mais l'un des milieux peut être liquide. Si N est supérieur à n, on a la situation suivante. Le faisceau parallèle qui sort du polariseur pénètre dans la préparation par le bas (fig. 281, *a*).





a *b* *c*

Fig. 281. Explication schématique de l'apparition de la bande de Becke

La surface de contact entre les deux milieux (cristal et liquide ou bien deux cristaux) peut présenter trois aspects différents :

1) le cristal d'indice de réfraction le plus élevé s'amincit vers le bas (fig. 281, *a*) ;

2) ce même cristal s'amincit vers le haut (fig. 281, *b*) ;

3) le cristal ne s'amincit pas, et sa face latérale est perpendiculaire au plan de la préparation (fig. 281, *c*).

Dans le premier cas les rayons *1*, *2*, *5*, *6* et *7* passent sans être réfractés. Mais les rayons *3* et *4* seront réfractés par suite de l'amincissement du prisme. Le bord du cristal d'indice de réfraction élevé sera donc plus éclairé. Si, en déplaçant le tube du microscope, nous faisons passer le foyer de la position F_1 à la position F_2, le bord plus éclairé du cristal (bande de Becke) se déplacera vers le milieu à indice de réfraction le plus fort.

Dans le deuxième cas (fig. 281, *b*) les rayons *3* et *4*, réfractés vers le bas du prisme, augmenteront de même l'éclairage du cristal.

Dans le troisième cas (fig. 281, *c*) la frontière latérale du cristal est perpendiculaire au plan de la préparation, et les rayons parallèles ne subissent aucune réfraction. Mais à côté des rayons parallèles il apparaît toujours des rayons légèrement inclinés. Les rayons *1* à *5* passent du milieu à indice de réfraction n dans celui dont l'indice est N. Mais les rayons qui sortent du milieu N et tombent sur la frontière latérale subissent une réflexion totale (rayons *8* et *9*), si bien que le bord du milieu dont l'indice est le plus élevé est plus éclairé.

Le sens du déplacement de la bande de Becke lors de l'élévation du tube du microscope est le même que précédemment.

Pour obtenir des rayons tombant sur la préparation avec une faible inclinaison, il est nécessaire de diaphragmer le faisceau lumineux ainsi que d'abaisser le polariseur autant que possible.

Les observations sont réalisées avec le microscope polarisant. On broie la préparation dans un mortier, puis une petite quantité de poudre est placée sur la lame porte-objet. Cet échantillon est humecté avec quelques gouttes de liquide dont l'indice de réfraction a été préalablement déterminé. Ensuite on replace la lame couvre-objet.

Si les indices de réfraction de la matière cristallisée et du liquide sont identiques, les grains cristallins sont indiscernables. Si, au contraire, les indices de réfraction sont inégaux, on voit apparaître des bandes de Becke sur le contour des grains.

Si l'on déplace légèrement vers le haut le tube du microscope à l'aide d'une vis, les bandes de Becke se transportent vers le milieu à indice de réfraction le plus grand. Il en résulte (si pendant cette opération les bandes de Becke passent sur le cristal) que l'indice de réfraction du cristal est plus élevé que celui du liquide. Si les bandes de Becke passent du côté du liquide, c'est lui qui a l'indice de réfraction le plus élevé.

Si l'on dispose d'un choix important de liquides à indices de réfraction différents et connus, on peut par cette méthode déterminer avec une précision suffisante l'indice de réfraction d'un cristal. Si, par exemple, nous avons deux liquides dont l'un à un indice de réfraction n_1 plus élevé que celui du cristal étudié, et l'autre à un indice de réfraction n_2 qui lui est inférieur, l'indice de réfraction N du cristal aura pour valeur:

$$N = \frac{n_1 + n_2}{2}.$$

Un choix convenable de liquides comprend 80 à 100 espèces dont les indices de réfraction varient de 1,3 à 1,8, et la différence entre les indices de deux liquides voisins est de l'ordre de 3 à 7 millièmes.

Tableau 14

Liquide	Indice	Liquide	Indice
Alcool méthylique	1,33	Huile d'anis	1,56
Eau	1,333	Monobromobenzène	1,561
Alcool éthylique	1,36	Aniline	1,58
Hexane	1,39	Bromoforme	1,590
Alcool amylique	1,40	Huile d'amandes amères . .	1,60
Chloroforme	1,45	Huile de cannelle	1,605
Tétrachlorure de carbone . .	1,466	Mono-iodobenzène	1,621
Glycérine	1,47	Sulfure de carbone	1,63
Huile de ricin	1,48	Alpha-monochloronaphtaline	1,639
Xylol	1,49	Alpha-monobromonaphtaline	1,658
Benzol	1,501	Alpha-monobromonaphtaline et iodate de méthylène . .	1,70
Huile de cèdre	1,516	$KHgI_3$	1,73
Monochlorobenzène	1,527	Iodate de méthylène	1,74
Bromure d'éthylène	1,536	Solution de soufre dans l'iodure de méthylène	1,800
Créosote	1,54		
Huile de girofle	1,544		
Nitrobenzène	1,554		

Le tableau 14 donne le nom des liquides que l'on emploie souvent dans la méthode d'immersion pour déterminer les indices de réfraction des cristaux. L'indice N correspond à la longueur d'onde 0,589 μ.

Chapitre XVI

*

OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES CRISTAUX

Phénomènes d'interférence des rayons lumineux dans les cristaux

Nous allons étudier les phénomènes lumineux se produisant dans une lame cristalline placée sur la platine d'un microscope polarisant.

L'onde sortant du premier nicol est une onde polarisée plane. En pénétrant dans le cristal, elle se décompose en deux ondes dont les vibrations se propagent suivant deux directions rectangulaires. En traversant l'analyseur, ces ondes se décomposent suivant la règle du parallélogramme. Le deuxième nicol ne laisse passer que la composante qui n'est pas absorbée.

Nous observerons donc le résultat de la superposition de deux ondes dont les vibrations ont été amenées dans un même plan par l'analyseur. C'est le phénomène d'interférence. Il dépend de plusieurs facteurs: 1) de l'épaisseur de la lame; 2) de l'orientation de la section de la lame relativement à l'indicatrice; 3) de l'orientation du cristal relativement aux nicols; 4) de la position relative des nicols; 5) de la nature de la lumière réfléchie par le miroir.

Examinons ces facteurs d'une façon plus détaillée pour le cas où le miroir émet un faisceau parallèle.

Lors de la traversée du cristal K (fig. 282), les ondes W_1 et W_2 acquièrent une certaine différence de chemin R. Ces ondes ont des indices de réfraction différents et traversent le cristal avec des vitesses inégales. L'une d'elles prend donc une avance sur l'autre. Si nous désignons les indices de réfraction des deux ondes par n_1 et n_2, l'épaisseur de la lame étant d, nous pouvons écrire

$$R = d\,(n_1 - n_2).$$

Il est évident que la différence de chemin dépend de l'épaisseur de la lame et de l'importance de la biréfringence du cristal dans la direction considérée, c'est-à-dire de l'orientation de la lame relativement à l'indicatrice.

Si le polariseur et l'analyseur laissent passer les vibrations dans les directions *I* et *II* (fig. 283), l'amplitude A_0 des ondes pénétrant dans le cristal est décomposée en deux amplitudes A_1 et A_2.

Pour déterminer l'intensité de la lumière des ondes ayant traversé l'analyseur *II*, chacune des amplitudes A_1 et A_2 doit être décomposée à son tour en deux composantes dont l'une est parallèle au plan de transparence de l'analyseur et l'autre est perpendiculaire à ce plan. L'analyseur est alors traversé par deux ondes dont

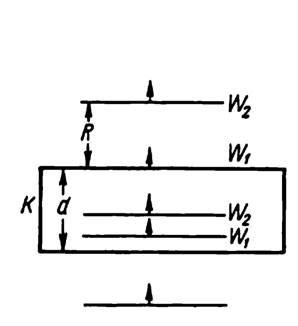


Fig. 282. Différence de chemin entre deux ondes

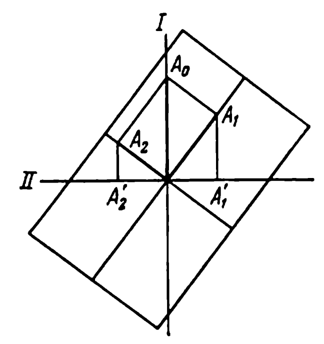


Fig. 283. Représentation schématique des interférences en lumière parallèle

les amplitudes sont A_1' et A_2'. Dans le microscope nous observerons l'interférence de ces ondes qui se manifestera par l'apparition d'anneaux interférentiels colorés.

Si l'on fait subir à la platine portant le cristal un tour complet, la lame donnera quatre fois des images sombres. Elles correspondent aux positions pour lesquelles les plans de vibrations dans la lame se superposent aux plans de vibrations des nicols en quadrature. Quatre fois par révolution le cristal aura une intensité lumineuse maximale (pour des positions diagonales relativement aux nicols, c'est-à-dire faisant avec eux un angle de 45°).

Lorsque les nicols sont parallèles, on obtient une couleur complémentaire de celle obtenue avec des nicols en quadrature.

Si la lumière est monochromatique, on n'observe que des variations de son intensité. Pour une lumière blanche ou naturelle, l'intensité des colorations interférentielles de la lame varie avec l'angle de rotation.

Le résultat sera tout autre dans le cas d'un faisceau fortement convergent. Ceci se produit si on place sous la platine du microscope, entre le polariseur et le cristal, une lentille de Laseau.

Dans chaque plan de section les deux ondes obliques se propagent avec une différence de chemin (fig. 284). Leur interférence donne une série d'anneaux alternativement noirs et blancs pour la lumière monochromatique et de couleurs dans le cas d'interférence

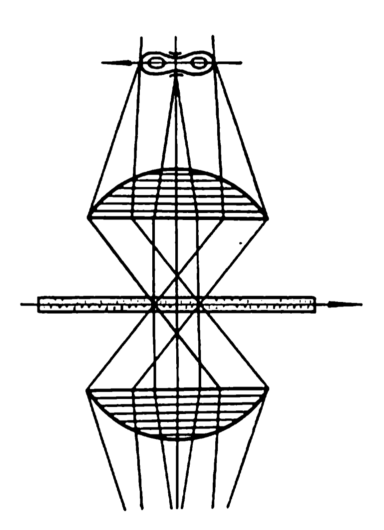


Fig. 284. Phénomènes d'interférence en lumière convergente

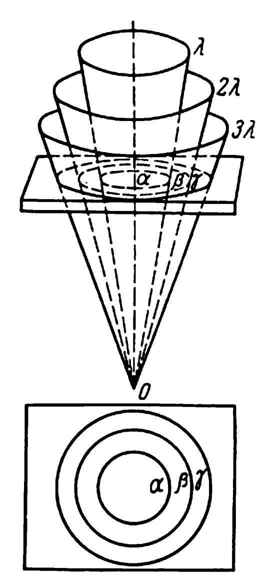


Fig. 285. Les cônes d'ondes dans un cristal uniaxial

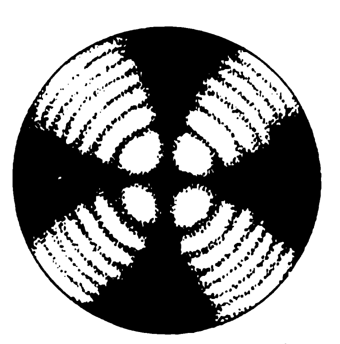


Fig. 286. Interférences dans un cristal uniaxial en lumière convergente

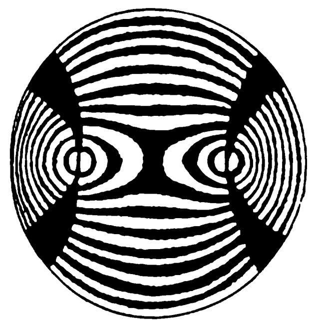


Fig. 287. Interférences dans un cristal biaxial en lumière convergente

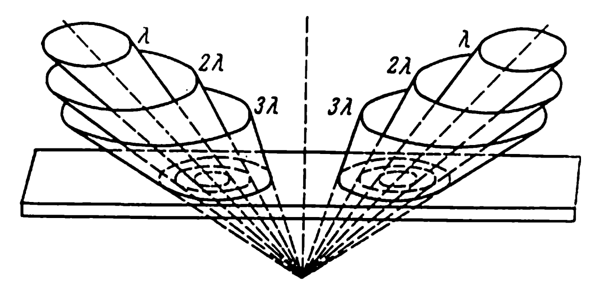


Fig. 288. Cônes d'ondes dans un cristal biaxial

de la lumière blanche. On peut observer ce phénomène en enlevant l'oculaire ou bien en utilisant la lentille de Bertrand (sans enlever l'oculaire). Celle-ci permet d'observer une image grossie de la figure se trouvant dans le plan focal principal de l'objectif du microscope.

Les cristaux uniaxiaux et biaxiaux donnent des images très différentes en lumière convergente. Dans le premier cas, lorsque les nicols sont en quadrature, une section perpendiculaire à l'axe optique donne l'image d'une croix sombre coupant une série de cercles concentriques qui remplissent tout le champ visuel (fig. 285 et 286). Les branches de la croix sont parallèles aux plans de vibrations des deux nicols. L'axe optique passe par le centre de la croix.

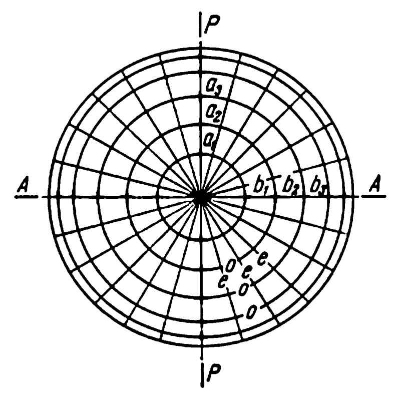


Fig. 289. Directions des vibrations dans un cristal uniaxial

Les cristaux biaxiaux donnent sur des sections perpendiculaires à la bissectrice de l'angle aigu les images des fig. 287 et 288. On aperçoit dans le champ visuel des courbes dites *ellipses de Cassini* qui sont coupées par deux courbes *isogyres* sombres. Quand les nicols sont parallèles, les branches de la croix et les courbes isogyres deviennent claires.

L'apparition des croix et des courbes isogyres sombres et claires peut être expliquée ainsi : les deux ondes apparaissant lors de la traversée du cristal vibrent dans deux plans rectangulaires. Pour un cristal uniaxial la représentation schématique du phénomène est donnée par la fig. 289.

Les vibrations de l'onde extraordinaire sont dirigées suivant les rayons du cercle, celles de l'onde ordinaire suivant les tangentes. Si les nicols *PP* et *AA* sont en quadrature, les ondes venant du polariseur et passant par les points a_1, a_2, a_3... ne vibrent que suivant le rayon *PP* et ne peuvent franchir l'analyseur. Les points a_1, a_2, a_3... sont donc sombres.

Des vibrations parallèles à *PP* et dirigées suivant les tangentes pourraient passer aux points b_1, b_2, b_3 ..., mais ces vibrations sont arrêtées par l'analyseur qui occupe la position *AA*. Les points b_1, b_2, b_3 ... sont donc également sombres.

Si les nicols sont parallèles, les ondes dont les vibrations sont perpendiculaires à *PP* ne sont pas arrêtées par l'analyseur, et l'on obtient une croix claire.

On aura une onde extraordinaire aux points a_1, a_2, a_3 ... et une onde ordinaire aux points b_1, b_2, b_3 ... Il n'y a donc pas d'interférences en ces points, et les branches de la croix sont claires.

Procédés élémentaires de détermination des constantes optiques des cristaux

Soit une lame mince (0,02 à 0,03 mm d'épaisseur) de roche naturelle remplie dans sa masse de minuscules cristaux en position quelconque. Choisissons les grains ayant une orientation favorable à l'étude optique. Une lumière convergente nous permettra de distinguer si le cristal est uniaxial ou biaxial. D'après la façon dont se produit l'extinction, nous pouvons alors déterminer le système de symétrie.

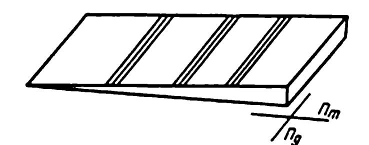


Fig. 290. Un coin de quartz

Choisissons une coupe à contours nets ou à fissures de clivage et faisons tourner l'échantillon sur la platine du microscope. Si le plan de coupe coïncide avec un plan de symétrie de l'indicatrice, l'extinction se produit lorsqu'une des arêtes est parallèle ou perpendiculaire aux fils du réticule de l'oculaire : l'extinction est dite d r o i t e. Si l'angle d'extinction est différent de 0 et de 90°, on dit que l'extinction est o b l i q u e. Il est évident qu'on doit préalablement contrôler la position des deux nicols du point de vue de la concordance des plans *PP* et *AA* avec les fils du réticule.

Les cristaux qui sont optiquement isotropes appartiennent au système cubique.

Les cristaux uniaxiaux ont une extinction droite. Si l'on observe une extinction symétrique pour un angle de 45°, les cristaux sont tétragonaux. Si cette extinction est observée pour un angle de 30 et de 60°, ils sont hexagonaux.

Les cristaux biaxiaux s'ils sont du système rhombique ont une extinction droite ou symétrique; les cristaux monocliniques ont une extinction mixte, à la fois droite et oblique. Les cristaux tricliniques ont une extinction oblique dans toutes les orientations.

Pour déterminer le signe optique d'un cristal, on emploie des coins ou plaques spéciaux que l'on introduit dans le microscope par des ouvertures ménagées dans le tube entre l'objectif et l'analyseur (cf. fig. 274, *V*).

De ces divers dispositifs examinons le coin de quartz (fig. 290) et la plaque en gypse. On découpe et l'on taille le coin de quartz de façon que son axe optique soit parallèle au petit côté de la lame. L'angle aigu du coin de quartz est très faible (environ 0,5°). On oriente le plan inférieur du coin relativement à l'indicatrice du quartz de façon que l'axe n_g soit transversal et l'axe n_m soit longitudinal au coin. Lorsque nous déplaçons le coin dans l'ouverture du tube de microscope, les interférences colorées commencent à changer avec l'augmentation de l'épaisseur du coin introduit dans le champ visuel. La différence de chemin *R* entre les deux ondes augmente d'autant plus fort que l'épaisseur de quartz est plus grande.

Nous observons dans le champ les couleurs d'interférences variant en couleur et en intensité. Il s'établit parmi les couleurs un ordre qui est fonction de la différence de chemin. Cet ordre augmente avec celui de la différence de chemin R.

Les premiers ordres donnent des couleurs d'interférences claires et nettes, mais à partir du sixième ou septième ordre elles deviennent floues.

Un coin de quartz donne pour le premier ordre les couleurs d'interférences suivantes:

Tableau 15

Différence de chemin, mμ	Couleurs d'interférences du premier ordre		Différence de chemin, mμ	Couleurs d'interférences du premier ordre	
	nicols en quadrature	nicols parallèles		nicols en quadrature	nicols parallèles
0	Noir	Blanc	450	Brun	Bleu
100	Gris	Jaune clair	500	Orangé	Bleu
260	Blanc	Rouge	550	Rouge	Vert clair
300	Jaune	Violet			

On peut utiliser le coin de quartz pour déterminer le signe optique des cristaux uniaxiaux quand on ne connaît pas leurs faciès (prismatique ou en plaquettes).

En plaçant le cristal prismatique sous le microscope et en introduisant ensuite le coin de quartz parallèlement au côté allongé du cristal, on observe une accentuation ou une atténuation des couleurs d'interférences. Le grand côté du coin étant parallèle à l'axe n_p du quartz, la variation des interférences permet de déterminer lequel des axes du cristal n_p ou n_g est un axe d'ordre supérieur. Dans le premier cas on observe une intensification des couleurs, et le cristal est donc négatif optiquement (n_o supérieur à n_e). Dans le deuxième cas la couleur s'atténue jusqu'à extinction totale. Dans ce cas le cristal est de signe positif (n_e supérieur à n_o).

Au lieu du coin de quartz on peut utiliser une plaque orientée, découpée suivant les plans de clivage à partir du gypse ou du mica. La fabrication de ces plaques est plus simple, cependant les coins ont l'avantage de permettre une compensation totale de la différence de chemin avec leur introduction dans l'ouverture du tube.

On se sert des plaques de gypse de la façon suivante. On choisit un cristal dont la section est perpendiculaire à l'axe optique. Après introduction de la lentille de Laseau, on éclaire le microscope avec une lumière convergente. Dans le champ d'observation apparaît un cône optique donnant une série d'anneaux concentriques qui sont coupés par une croix sombre. Puis on introduit la plaque de gypse

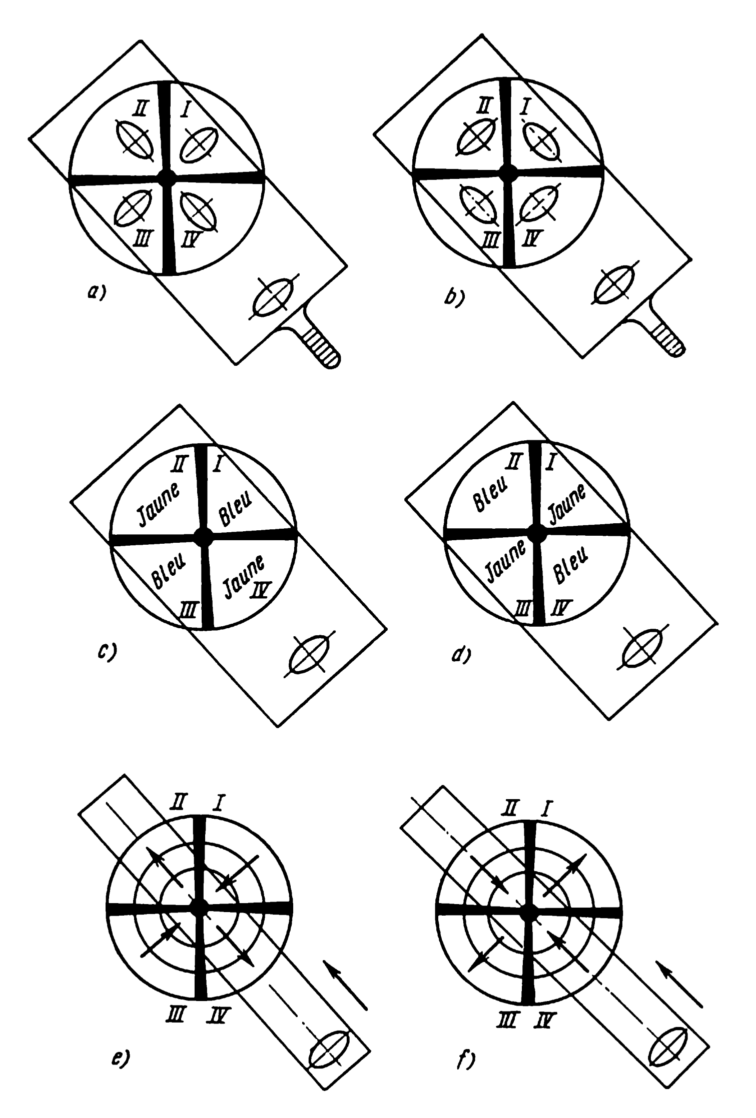


Fig. 291. Détermination du signe des cristaux uniaxiaux

(qui est un minéral optiquement positif) dans l'ouverture V du tube du microscope. Cette plaque donne habituellement une interférence rouge de premier ordre. Avec l'augmentation de la différence de chemin la couleur s'intensifie et le rouge passe au bleu; si, au contraire, la différence de chemin diminue, la couleur s'atténue et passe au jaune. Les fig. 291, *a* et 291, *b* montrent l'orientation des ellipsoïdes dans une plaque de gypse ainsi que dans un cristal positif (*a*) et un cristal négatif (*b*). La couleur s'intensifie si les orientations s'accordent et elle s'atténue si les orientations sont opposées. Si le cristal est optiquement positif, la couleur est bleue dans les quadrants *I* et *III* et jaune dans les quadrants *II* et *IV*. On a une disposition inverse si le cristal est négatif. Les quadrants *I* et *III* sont colorés en jaune et les quadrants *II* et *IV* sont colorés en bleu (fig. 291, *c* et *d*).

Dispersion des angles d'axes optiques et de leurs bissectrices

Les diverses longueurs d'onde ayant des indices de réfraction différents, l'indicatrice optique d'un même milieu cristallin a une forme qui varie avec la couleur.

Les éléments de symétrie de l'indicatrice et du cristal peuvent soit coïncider, soit être en désaccord.

Dans les cristaux rhombiques le plan des axes optiques est fixé une fois pour toutes, mais il peut subir spontanément une rotation de 90°. L'angle entre les axes optiques varie avec la longueur d'onde. Ce phénomène a reçu le nom de la d i s p e r s i o n d e l'angle d e s a x e s o p t i q u e s.

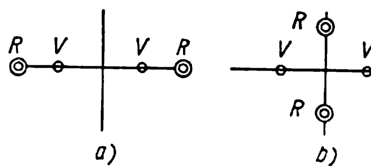


Fig. 292. Dispersion des axes

Dans la fig. 292, *a* les axes sont dans un même plan pour toutes les longueurs d'onde. Dans la fig. 292, *b* les axes correspondant aux diverses longueurs d'onde se trouvent dans deux plans rectangulaires.

Soit, par exemple, $2V_v$ l'angle correspondant à la lumière violette et $2V_r$ l'angle de la lumière rouge. Deux cas peuvent se produire: $2V_v > 2V_r$ et $2V_v < 2V_r$. La dispersion peut être très forte pour certains cristaux. Ainsi, chez le sulfate de rubidium on a:

$$2V_r = 28°30' \text{ et } 2V_v = 47°30'.$$

Quelquefois, les axes des indicatrices correspondants aux diverses couleurs sont situés dans des plans différents. C'est le cas de la brookite et de la gœthite (voir fig. 292, *b*).

Dans les cristaux monocliniques l'un des axes principaux de l'indicatrice doit coïncider pour toutes les couleurs avec l'axe cristallographique *II*. Les deux autres axes de l'indicatrice peuvent avoir des positions quelconques, à condition que les trois axes

restent perpendiculaires entre eux. La non-concordance des axes principaux pour les couleurs différentes est ce qu'on appelle la dispersion des bissectrices. Cette dispersion peut

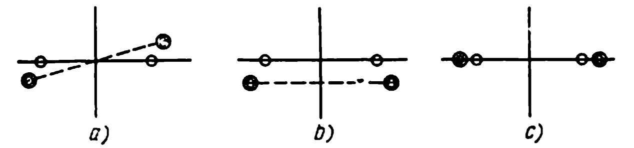


Fig. 293. Dispersion des bissectrices

aussi prendre des formes différentes: 1) dispersion en quadrature, 2) dispersion horizontale, 3) dispersion oblique (cf. les fig. 293, *a*, *b* et *c*).

Les cristaux tricliniques nous donnent un exemple général do dispersion ou dispersion asymétrique.

Absorption de la lumière par les cristaux

La lumière subit une certaine absorption quand elle traverse des cristaux même paraissant tout à fait transparents. Dans les cristaux optiquement isotropes l'absorption est indépendante de la direction de la lumière et la surface représentant cette absorption est une sphère.

Dans les milieux optiquement anisotropes la couleur d'un cristal dépend de la direction des deux ondes lumineuses, et l'intensité de l'absorption varie avec la direction. La couleur d'un cristal varie donc si on le fait tourner avec la platine du microscope. C'est le phénomène du pléochroïsme. On désigne par ce nom la propriété des cristaux d'absorber différemment la lumière dans différentes directions des ondes lumineuses traversant le cristal. Pour certains cristaux, il est presque imperceptible; pour d'autres, au contraire, il est fortement marqué. Dans le premier cas seule une analyse spectrale minutieuse peut le déceler. Les cristaux du système cubique ne présentent évidemment pas de pléochroïsme.

Si trois couleurs sont offertes à l'œil, il y a trichroïsme. Si on voit apparaître deux couleurs, il y a dichroïsme. La tourmaline est un cas de cristal dichroïque.

Au microscope on observe le phénomène du pléochroïsme après avoir enlevé le nicol supérieur, c'est-à-dire en se servant seulement du polariseur. Si l'on conserve les deux nicols, les couleurs d'interférence rendent l'observation difficile.

L'étude du pléochroïsme des gros cristaux, et en particulier des pierres précieuses, est faite avec la loupe dichroscopique de Haidinger (fig. 294). Cette loupe est constituée par un cristal S de spath d'Islande de forme parallélépipédique découpé suivant les plans de clivage et de deux prismes en verre g_1 et g_2 (afin de donner au

prisme une forme rectangulaire). Le diaphragme A a une fente carrée. On ajoute à ce prisme une loupe L. On applique le cristal K contre le diaphragme A, et l'on fait les observations à travers l'ouverture E.

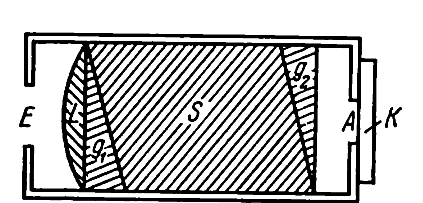




Fig. 294. Loupe de Haidinger

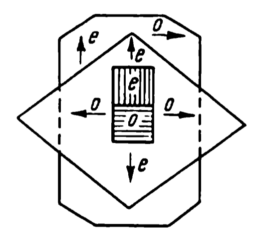


Fig. 295. Fenêtre d'observation de la loupe de Haidinger

On choisit la longueur du parallélépipède de calcite de façon que les deux images produites par les ondes ordinaire et extraordinaire ne se recouvrent pas (fig. 295).

Rotation du plan de polarisation

Si l'on découpe dans un cristal une plaquette perpendiculaire à l'axe optique, elle ne doit pas donner lieu à une biréfringence, et le champ du microscope reste sombre si les nicols sont en quadrature. Il existe cependant des cristaux pour lesquels le champ d'observation reste clair dans ces conditions. Pour obtenir une extinction totale, il faut faire tourner non pas le cristal, mais le nicol supérieur ou inférieur.

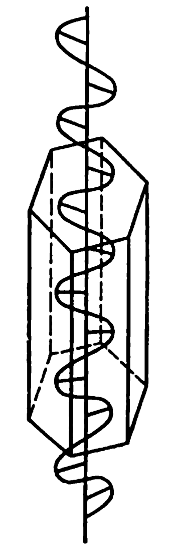


Fig. 296. Rotation du plan de polarisation à l'intérieur d'un cristal

On explique ce phénomène par la rotation du plan de polarisation d'un certain angle pendant la traversée du cristal par la lumière (fig. 296). Pour aboutir à l'extinction, il faut faire tourner le nicol supérieur à droite ou à gauche suivant le cas. Les cristaux peuvent donc être dextrogyres ou lévogyres. On mesure ce pouvoir rotatoire à l'aide de l'angle de rotation α correspondant à un parcours de la lumière dans une lame cristalline d'épaisseur de 1 mm.

Le pouvoir rotatoire dépend de la longueur d'onde lumineuse et de la matière cristallisée. Il est plus grand pour les petites longueurs d'onde que pour les grandes ondes.

Le tableau 16 montre les variations de l'angle α dans du chlorate de sodium en fonction de la longueur d'onde.

La composition chimique du cristal a également une grande influence sur le pouvoir rotatoire.

Nous indiquons ci-après les valeurs de α pour la longueur d'onde $\lambda = 389,3$ mμ, dans le cas de différentes espèces chimiques:

$NaClO_3$ α = 3°08′
$NaBrO_3$ α = 2°10′
$KLiSO_4$ α = 3°26′
SiO_2 (quartz) α = 21°67′
$NaIO_4 \cdot 3H_2O$ α = 23°18′

En lumière rouge (λ = 686,7 mμ) le cinabre HgS donne α = 325°. Ce pouvoir rotatoire est 20 fois plus élevé que dans le cas du quartz qui est de 15°55′ pour la même longueur d'onde.

Tableau 16

Longueur d'onde (mμ)	686,7	656,3	589,3	527,0	486,1	430,8	396,9
Angle α	2°16′	2°30′	3°08′	3°56′	4°40′	6°00′	7°10′

Le pouvoir rotatoire des cristaux est lié à la présence d'axes hélicoïdaux dans le réseau réticulaire. Cette propriété ne se rencontre donc que dans certaines classes de cristaux.

On observe une rotation du plan de polarisation non seulement pour les corps solides, mais aussi dans les solutions. Ainsi, cette propriété a été rencontrée dans les solutions de saccharose qui contiennent des molécules de carbone à liaisons asymétriques.

Des appareils spéciaux, appelés saccharimètres ou polarimètres, permettent de doser les solutions sucrées d'après la rotation de la solution dans un cylindre de longueur déterminée.

Méthode de Fédorov

Lorsqu'on étudie une coupe mince d'un minéral, contenant un très grand nombre de petits cristaux microscopiques disposés d'une façon désordonnée, il est souvent difficile de trouver le grain dont l'orientation permettra de déterminer facilement les constantes optiques caractéristiques du minéral. On dépense énormément de temps à rechercher ce grain.

Afin de faciliter et accélérer ce travail E. Fédorov a élaboré une méthode spéciale qui porte son nom. Il utilise pour cela un dispositif de son invention appelé platine universelle (fig. 297). Cette platine se fixe sur la platine du microscope à l'aide de deux vis.

On sait de ce qui précède que l'observation microscopique d'une espèce cristalline permet de déterminer ses nombreuses caractéristiques servant à son identification. Ceci a une importance particulière pour l'étude pétrographique des minéraux constituant les roches.

Le microscope polarisant ordinaire est un appareil qui permet, en général, de résoudre les problèmes pratiques de l'optique cristalline. Il présente néanmoins certains inconvénients, en particulier, il est impossible de faire tourner la coupe mince autrement que dans son propre plan. Quel que soit le grain choisi, nous ne pouvons sortir des limites imposées par le plan de section de la coupe.

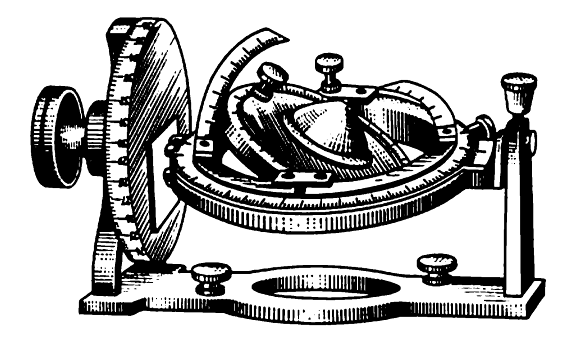


Fig. 297. Platine universelle de Fédorov

La recherche des directions et plans privilégiés d'une espèce cristalline, nécessaire à sa caractéristique optique, se ramène ainsi à des observations répétées sur de nombreux grains de l'espèce minérale.

Cet inconvénient du microscope polarisant ordinaire est éliminé dans une large mesure par l'utilisation de la platine universelle de Fédorov qui permet de faire tourner l'échantillon non pas autour d'un seul axe, mais autour de plusieurs (4 ou 5) qui se coupent en un même point au centre de la platine universelle.

Propriétés optiques des cristaux

Les cristaux peuvent être classés en trois groupes d'après leurs propriétés optiques: a) cristaux optiquement isotropes (système cubique); b) cristaux optiquement anisotropes uniaxiaux (systèmes trigonal, tétragonal et hexagonal); c) cristaux optiquement anisotropes biaxiaux (systèmes rhombique, monoclinique et triclinique).

Les cristaux optiquement anisotropes donnent deux ondes lumineuses qui sont polarisées dans deux plans rectangulaires.

Chacune de ces deux ondes a une surface de propagation, ou surface d'onde, particulière; c'est une sphère ou un ellipsoïde pour les cristaux uniaxiaux; c'est une surface plus complexe pour les cristaux biaxiaux.

Les surfaces de deux ondes se touchent en deux points (cristaux uniaxiaux) ou bien se coupent en quatre points (cristaux biaxiaux). Les points d'intersection précités déterminent les axes optiques ou

les directions suivant lesquelles la lumière se propage dans le cristal sans subir de biréfringence. Les sections circulaires des ellipsoïdes sont normales aux axes optiques.

La surface qui est le lieu géométrique des extrémités des indices de réfraction portés suivant les directions des vibrations est appelée l'indicatrice d'*émission* ou indicatrice *optique*. Cette surface est un ellipsoïde de révolution dont la symétrie est $L^{\infty} \infty L^{2}$ $(\infty + 1)$ PC (cristaux uniaxiaux) ou bien un ellipsoïde à trois axes inégaux de symétrie $3L^{3}3PC$ (cristaux biaxiaux). Un cristal est optiquement positif si la direction de vibrations correspondant à l'indice de réfraction maximal coïncide avec l'axe optique dans les cristaux uniaxiaux ou bien avec la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques dans les cristaux biaxiaux. Le cristal est optiquement négatif si les droites précédentes coïncident avec la direction de vibration correspondant à l'indice de réfraction minimale.

Les phénomènes d'interférence entre les deux ondes polarisées observés dans le microscope polarisant avec une lumière parallèle ou convergente permettent de déterminer les constantes optiques caractéristiques et le système de symétrie du cristal.

Chapitre XVII



PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES, THERMIQUES, ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES DES CRISTAUX

On peut grouper les propriétés physiques des cristaux en deux catégories: 1) propriétés indépendantes de la structure; 2) propriétés dépendantes de la structure.

Les propriétés indépendantes de la structure sont celles sur lesquelles les défectuosités du cristal n'exercent qu'une influence faible ou presque nulle. Ce sont l'élasticité, la conductibilité électrique, la densité, la capacité calorifique.

La résistance mécanique, le frottement interne et la ténacité doivent être considérés comme dépendant de la structure.

On peut considérer comme des « défauts » ou imperfections de la structure les cases vides du réseau cristallin, la présence d'atomes étrangers, les perturbations dans l'arrangement des couches de particules élémentaires, l'existence de traces de maclage ou des dislocations. Dans un cristal on appelle zone de dislocation la région où les particules élémentaires du réseau cristallin sont déplacées d'une distance quelconque par rapport à leur position normale.

Propriétés mécaniques des cristaux

Les propriétés physiques des cristaux de même que leurs propriétés optiques ont une grande importance pratique et sont des éléments essentiels de l'identification macroscopique des minéraux. Nous examinerons d'abord le clivage et la dureté.

Clivage. On appelle clivage la propriété du cristal de se fendre suivant des plans de direction bien déterminée. Ces plans sont toujours parallèles aux faces vraies ou possibles du cristal, et leur position dans l'espace peut être définie par des notations utilisées pour la détermination des faces.

Comment expliquer le clivage ? Les particules élémentaires constituant le cristal occupent dans l'espace les nœuds d'un ou

plusieurs réseaux tripériodiques encagés l'un dans l'autre. Les forces de liaisons entre les particules élémentaires dépendent des distances gui les séparent. Elles sont d autant plus grandes que les distances sont plus faibles, et inversement, les forces de liaisons sont d autant plus faibles que les distances entre particules sont plus élevées.

On peut donc énoncer la règle suivante: *la direction du clivage est parallèle aux plans dont la densité réticulaire est maximale.*

Pour simplifier, considérons d'abord le cas d'un réseau bipériodique. On voit sur la fig. 298 que la distance entre des rangées

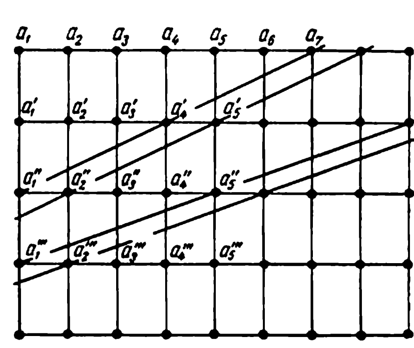


Fig. 298. Différents degrés de clivage dans un réseau bipériodique

Fig. 299. Différents degrés de clivage de la blende

parallèles est d'autant plus élevée que leur densité est elle-même plus grande. Par exemple, la rangée a_1, a_2, a_3 ... est une rangée dense, car les écarts $a_1 - a_2$, $a_2 - a_3$, etc., sont faibles. Mais les rangées qui lui sont parallèles, c'est-à-dire a'_1, a'_2, a'_3,... et a''_1, a''_2, a''_3... en sont plus éloignées. La rangée a''_1, a''_4, a''_7 est beaucoup moins dense, mais les rangées qui lui sont parallèles en sont beaucoup plus rapprochées.

Dans les réseaux tripériodiques ce sont les plans réticulaires qui jouent le rôle de rangées. Dans quelle direction la fissuration est-elle la plus probable ? Il est évident que cette direction doit être parallèle aux faces dont les distances réticulaires sont les plus grandes. Dans le schéma plan considéré plus haut cette direction est parallèle aux rangées a_1, a_2, a_3, ..., a'_1, a'_2, a'_3, etc.

Ces directions, suivant la structure du cristal, peuvent prendre plusieurs orientations. Ces orientations et leur nombre sont liés directement à la symétrie du cristal.

G. Wulff a montré que dans les cristaux vrais le phénomène de clivage se trouve compliqué par l'existence non seulement des forces de cohésion, mais aussi des interactions chimiques. Dans la blende ZnS par exemple (système cubique, fig. 299), les distances réticulaires ont les valeurs suivantes dans le réseau ionique: 0,500

pour le cube (100), 0,707 pour le rhombo-dodécaèdre (110) et parfois 0,288 et 0,866 pour l'octaèdre (111) (l'unité de longueur étant l'arête du petit cube, obtenu en partageant en 8 cubes la maille du réseau).

Il semble que le clivage devrait avoir lieu suivant l'octaèdre, car la distance réticulaire est ici maximale (0,866). Or, en réalité, le clivage est observé suivant le rhombo-dodécaèdre, c'est-à-dire dans le cas où la distance réticulaire est 0,707. Cela tient à ce que dans les directions perpendiculaires aux faces de l'octaèdre se trouve les couches alternativement formées d'ions zinc et d'ions soufre, alors que chez le rhombo-dodécaèdre chaque couche est composée à la fois des deux ions. Dans ce dernier cas les forces de liaisons chimiques entre des couches voisines sont évidemment moins fortes que dans l'octaèdre où celles-ci sont constituées par des ions chargés différemment (cf. fig. 299).

La qualité du clivage est appréciée d'après la nature de la surface de séparation. On distingue 5 degrés de clivage : 1) clivage de haute perfection : le cristal se clive en plaquettes très minces à surface lisse comme un miroir (mica) ; 2) clivage parfait : surface lisse et brillante (calcite) ; 3) clivage moyen : surface plane avec fractures (feldspaths) ; 4) clivage imparfait : pas de surface plane, fractures irrégulières (béryl et apatite) en direction [0001] ; 5) clivage très imparfait : la direction de clivage est difficilement discernable (quartz, corindon). Une même espèce cristalline peut se cliver suivant plusieurs directions en donnant des plans de clivage de qualités différentes.

Dureté. La dureté des cristaux a une grande importance pratique en particulier pour l'industrie des abrasifs. Elle est également un excellent critère d'identification des minéraux. C'est une des propriétés où l'anisotropie des cristaux est très manifeste. La détermination du degré de dureté des cristaux dépend pour beaucoup de la méthode utilisée. Examinons les principales de ces méthodes.

Méthode du rayage. Si un cristal en raie un autre, c'est-à-dire laisse sur lui une trace, il est considéré comme plus dur. Si deux cristaux se raient mutuellement, leur dureté est égale. Le minéralogiste Mohs a établi une échelle spéciale de dureté qui utilise 10 minéraux types. Dans cette échelle la dureté augmente du premier minéral qui est le plus tendre, jusqu'au dixième qui est le plus dur. On exprime la dureté par le numéro d'ordre du minéral dans l'échelle. Si le cristal est, par exemple, plus dur que le minéral n°3 et moins dur que celui du n°4, on dit que sa dureté est 3,5. Dans l'échelle de Mohs on utilise des minéraux courants, excepté le dernier :

1) talc, 2) gypse, 3) calcite, 4) fluorine, 5) apatite, 6) orthose, 7) quartz, 8) topaze, 9) corindon, 10) diamant.

On a également réalisé des instruments spéciaux, appelés *scléromètres*, pour apprécier quantitativement l'effort dé-

pensé au rayage des corps. La fig. 300 donne une représentation schématique du scléromètre de Seebeck.

On place un cristal K sur un porte-objet mobile T. Au-dessus du cristal se trouve une pointe en acier S que l'on applique sur le cristal sous un poids P. En déplaçant le porte-objet sous la pointe avec le cristal et en faisant varier le poids P, on trouve la valeur de la charge pour laquelle la pointe laisse une empreinte sur le cristal.

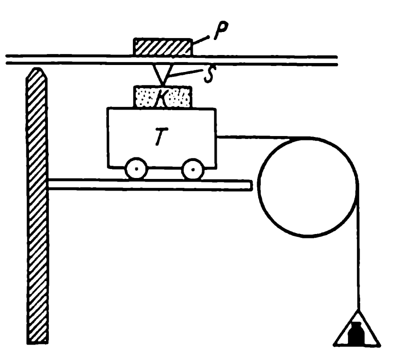


Fig. 300. Principe de scléromètre de Seebeck

Ce scléromètre a deux grands défauts: 1) on ne peut l'utiliser pour l'étude des corps plus durs que l'acier qui est le matériel de la pointe; 2) il est très difficile de déterminer exactement la charge qui fait apparaître l'empreinte. Cet appareil a été perfectionné postérieurement par Martens: la pointe est remplacée par un cône en diamant dont l'ouverture angulaire est 90°, et on a fixé une largeur constante (0,01 mm) à l'empreinte.

L'étude de la dureté des cristaux par cette méthode révèle parfois une anisotropie importante. Si à partir d'un point quelconque situé sur une face d'un cristal on porte dans toutes les directions des segments proportionnels à la dureté de l'orientation, on obtient une courbe fermée, dite courbe d'égale dureté. La fig. 301 représente la courbe d'égale dureté pour un rhomboèdre de clivage de la calcite.

Fig. 301. Courbe d'égale dureté de la calcite

On peut également déterminer la dureté par é g r i s a g e. Le cristal est placé sur un disque en fonte ou en verre, puis on l'égrise avec de la poudre de carborundum (CSi) qui est une matière extrêmement dure. On pèse préalablement le cristal et la quantité de carborundum nécessaire. On procède à l'égrisage jusqu'à la cessation de l'usure qui est un critère plutôt arbitraire. On évalue la dureté du cristal par la perte en poids.

Pour les mesures de dureté des minéraux par pression, on emploie également le microduromètre. Cet appareil a été conçu et réalisé en 1943 par M. Khrouchtchev et E. Berkovitch.

La pression est exercée par un diamant pyramidal à section carrée dont les faces opposées font entre elles des angles dièdres de 136°. La charge peut varier de 2 à 200 kg, et l'on exprime la dureté en kg/mm². La mesure se ramène à celle de la longueur de la diagonale de l'empreinte. Cet appareil est accouplé à un microscope ordinaire ($G = 400$) possédant un éclairage à lumière réfléchie.

La platine du microscope a une position permettant de placer l'objet observé à travers l'objectif exactement sous le diamant pyramidal après rotation de 180°.

On peut faire des mesures de tous les minéraux de dureté quelconque comprise entre les repères 1 et 10 de l'échelle de Mohs.

Tableau 17

Minéraux	Mesures de dureté empirique		Minéraux	Mesures de dureté empirique	
	au scléromètre	par égrisage		au scléromètre	par égrisage
Talc . . .	2,3	0,03	Orthose	108	37
Gypse . . .	9,5	1,25	Quartz	300	120
Calcite . .	22,5	4,5	Topaze	450	175
Fluorine .	25,5	5	Corindon	1 000	1 000
Apatite . .	35,5	6,5	Diamant	—	140 000

Le tableau 17 donne les résultats comparés des mesures par le scléromètre et la méthode d'égrisage pour les 10 minéraux types de l'échelle de Mohs.

Ce tableau montre que la dureté entre deux minéraux de types voisins croît d'une façon très irrégulière. La signification des types de dureté des substances telles la calcite, la fluorine et l'apatite est presque nulle, car leurs duretés sont très voisines. Il faut noter la dureté exceptionnelle du diamant qui est 140 fois plus élevée que celle du type voisin, le corindon.

La surface représentant la dureté dans un milieu anisotrope n'est pas un ellipsoïde.

Les causes principales de différences de dureté observées dans les corps cristallisés peuvent être de deux sortes:

1. Toutes les autres conditions restant les mêmes, la dureté est fonction de la distance réticulaire: elle est d'autant plus grande que cette distance est plus faible.

2. La dureté augmente avec la valence. Exemple: NaF, MgO, ScN et TiC ont la même structure, du type de chlorure de sodium, et des distances réticulaires très voisines, mais ils sont constitués par des ions ayant des valences différentes. Aussi leurs duretés sont les suivantes:

Formule chimique	NaF	MgO	ScN	TiC
Valence des ions	1	2	3	4
Distance réticulaire suivant (100)	2,31 Å	2,10 Å	2,23 Å	2,23 Å
Dureté Mohs	3,2	6,5	7,8	8,9

Elasticité. Toute variation de forme d'un corps produite par une cause quelconque est appelée d é f o r m a t i o n.

Les efforts mécaniques appliqués de l'extérieur à un cristal provoquent des déformations de ce cristal qui peuvent être plastiques ou élastiques.

Si la force *P* ne dépasse pas une certaine limite, la déformation produite disparaît quand celle-ci cesse d'agir. Une telle déformation est dite élastique.

On appelle élasticité la propriété que possèdent les corps de reprendre leur forme et leur volume initiaux quand les forces extérieures cessent d'agir.

Si l'on fait croître la force *P*, on peut atteindre une valeur pour laquelle le solide ne reprend plus son volume initial et conserve en partie la déformation subie quand cesse l'action de la force. Cette déformation est appelée la déformation permanente ou plastique.

On appelle limite d'élasticité la valeur maximale de l'effort σ_s, pour laquelle la déformation permanente est toujours nulle.

a) b)

Fig. 302. Glissement dans un cristal de zinc : *a*) cristal avant déformation ; *b*) cristal après déformation

Parmi les déformations plastiques examinons très brièvement le glissement et l'hémitropie ou macle mécanique.

Le glissement est un déplacement parallèle des couches d'un cristal suivant un plan fixe appelé plan de glissement. Le déplacement des différentes couches est directement proportionnel à leur distance au plan de glissement. Au cours du glissement les particules élémentaires du cristal conservent leur orientation mutuelle.

On peut prendre comme exemple le cristal de zinc. Lorsqu'on fait subir une traction à un cristal cylindrique de zinc (fig. 302) parallèlement à son axe, il perd sa forme cylindrique et s'aplatit partiellement dans la direction du glissement (sens des fléchettes de la fig. 302).

Dans une hémitropie ou macle mécanique il y a aussi un déplacement des couches le long du plan de macle. Mais dans ce cas le déplacement obéit aux lois d'hémitropie. L'orientation mutuelle des éléments cristallins varie.

L'hémitropie mécanique est propre à de nombreux cristaux, en particulier à la calcite. Si l'on appuie une lame de couteau sur l'une des arêtes d'un rhomboèdre de clivage *R* (fig. 303), le cristal donne une macle suivant le plan $(0\bar{1}12)$.

La représentation graphique des propriétés élastiques des cristaux se présente sous forme de surfaces complexes. A titre d'exemple (fig. 304) représentons la surface des modules d'élasticité de la baryte (système rhombique).

En 1675, Robert Hooke a énoncé pour les solides isotropes la loi suivante qui porte son nom : *la valeur de la déformation d'un corps solide est proportionnelle à la valeur de l'effort qui la produit.*

Dans le cas de l'étirement la loi de Hooke peut prendre la forme mathématique suivante. Soit L la longueur de la partie étirée, S — sa section transversale et ΔL — l'allongement subi. L'allongement relatif, ou allongement de l'unité de longueur, a pour valeur $\Delta L/L = \varepsilon$.

L'effort de tension ou force agissant sur une unité de surface de la section transversale a pour valeur

$$\frac{P}{S} = \sigma.$$

La loi de Hooke dans le cas de l'étirement prend la forme:

$$\varepsilon = \sigma e. \qquad (1)$$

Autrement dit, l'allongement relatif est directement proportionnel à l'effort de tension. Le nombre e est appelé le coefficient d'allongement (ou de contraction) linéaire. Son inverse, $E = 1/e$, est

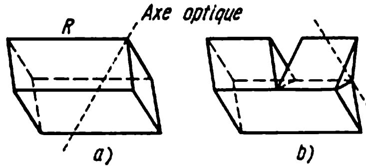


Fig. 303. Glissement dans un cristal de calcite: *a*) cristal avant déformation; *b*) cristal après déformation

Fig. 304. Surface de module d'élasticité de la baryte

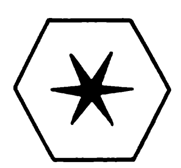


Fig. 305. Figure de choc sur le mica

appelé le module d'élasticité ou module de Young. On peut écrire la relation (1) en introduisant E:

$$\sigma = E\varepsilon. \qquad (1')$$

Si $\varepsilon = 1$, on a $E = \sigma_1$. Cela signifie que le module d'élasticité d'une espèce est numériquement égal à la tension fournie pour l'allongement d'une tige de cette matière d'une longueur égale à sa longueur initiale. Car si $\varepsilon = 1$, on a, en effet, $\Delta L/L = 1$ et par suite $\Delta L = L$.

Il nous reste à mentionner les traces ou figures de choc qui facilitent quelquefois l'identification macroscopique des espèces minérales.

Si l'on applique une tige métallique acérée sur une plaque cristalline et si l'on frappe sur cette tige, on voit apparaître autour de sa base des fissures qui ont des directions fixes. Ces directions sont liées aux symétries du cristal et constituent un signe d'identification.

La fig. 305 montre une figure de choc sur la face (001) du mica, qui est un minéral monoclinique pseudo-hexagonal.

Propriétés thermiques des cristaux

La conductibilité thermique des cristaux a été étudiée pour la première fois par Sénarmont en 1847. Ce savant a recouvert d'une mince couche de cire les diverses faces d'un cristal ou bien des lames découpées dans ce cristal. Le chauffage se faisait par fil isolé à l'aide de l'amiante, de façon à éliminer l'action de la chaleur de rayonnement sur la couche de cire. Ce fil était enveloppé dans de l'amiante qui n'en laissait passer que l'extrémité.

Le contact du fil chaud faisait fondre la cire. Dans la plupart des cas la région fondue avait la forme d'une ellipse. Cette région prenait une forme circulaire si l'expérience était faite sur le pinacoïde (001) ou la face (0001) d'un cristal appartenant à l'un des systèmes intermédiaires.

Les propriétés de conductibilité thermique de divers cristaux présentent des analogies très nettes avec les propriétés optiques. La surface de conductibilité des cristaux optiquement uniaxiaux est un ellipsoïde de révolution. Cette surface est un ellipsoïde à trois axes inégaux pour les cristaux optiquement biaxiaux, c'est-à-dire dans les cristaux des systèmes rhombique, monoclinique et triclinique. Ces cristaux ont donc deux sections ou plans, dans lesquels la chaleur se propage suivant un cercle, semblables aux deux sections circulaires dans les cristaux optiquement biaxiaux.

Les cristaux sont aussi nettement anisotropes en ce qui concerne les propriétés calorifiques. Dans certains cristaux la conductibilité thermique peut atteindre une valeur trois à quatre fois plus grande pour certaines directions. Elle est habituellement plus élevée que celle des corps amorphes de même composition chimique. Avec l'augmentation de la température cette différence s'atténue.

On peut énoncer les lois de conductibilité thermique suivantes qui ont été établies par Eucken.

1. La conductibilité thermique des cristaux est habituellement supérieure à celle des corps amorphes de même composition.

2. La conductibilité thermique des cristaux est à peu près inversement proportionnelle à la température absolue T. La conductibilité thermique des corps amorphes diminue en même temps que la température absolue.

3. La conductibilité thermique d'un cristal est d'autant plus faible que sa composition chimique est plus complexe.

En outre, Jannet a démontré la loi empirique suivante: la conductibilité thermique des cristaux est beaucoup plus élevée suivant les directions de clivage que dans les directions qui leur sont perpendiculaires. Le tableau 18 donne une illustration des lois énoncées plus haut.

Le coefficient de dilatation thermique varie aussi, et parfois fortement, avec la direction. Dans certains cas qui sont toutefois rares on observe après chauffage une contraction de l'espèce cris-

talline. C'est le cas de la calcite quand on suit les directions perpendiculaires à l'axe optique principal.

Tableau 18

Coefficient de conductibilité thermique, en cal/cm. s.° C

T/t (degrés)	Quartz, parallèlement au plan de clivage	Quartz, perpendiculairement au plan de clivage	Verre de quartz
373/100	0,021	0,013	0,0046
273/0	0,032	0,017	0,0033
195/-78	0,047	0,024	0,0028
83/-190	0,117	0,059	0,0016

Propriétés électriques des cristaux

Conductivité. A l'inverse de la conductivité des corps amorphes, celle des cristaux varie avec la direction. On distingue deux sortes de conductivité, la conductivité i o n i q u e (dans les solutions) et la conductivité é l e c t r o n i q u e (dans les métaux).

La résistivité du quartz qui est un diélectrique est beaucoup plus faible dans la direction de l'axe principal (des centaines de fois) que dans les directions perpendiculaires à cet axe. Elle augmente sensiblement avec la température. La résistivité des métaux varie également avec la direction, mais d'une façon insignifiante. L'élévation de la température a une moindre influence dans les métaux que dans les cristaux non conducteurs.

La pyro-électricité et la piézo-électricité sont des propriétés extrêmement intéressantes des cristaux. Elles ont reçu une grande importance industrielle ces derniers temps.

Le phénomène de pyro-électricité peut être décrit ainsi : si l'on place un cristal dans un milieu à température plus élevée ou plus basse que celle du cristal avant l'expérience, on voit apparaître des charges électriques sur certaines de ses faces. Ce phénomène n'a évidemment lieu qu'avec les diélectriques. Il a été observé pour la première fois sur la tourmaline dont la symétrie est $L^3 3P$ (fig. 306). Le pôle qui se charge positivement avec l'augmentation de la température est dit pôle a n a l o g i q u e (+), le pôle opposé est le pôle a n t i l o g i q u e (—).

L'étude de ces propriétés pyro-électriques peut être menée de façon différente. On répand sur le cristal un mélange très fin et de volume égal de fleur de soufre et de minium de plomb. Quand le mélange traverse le tamis en soie du pulvérisateur, sous l'influence du frottement le soufre se charge négativement et le minium positivement. Les particules sont donc attirées et retenues par les par-

ties du cristal portant des charges de signe opposé. La différence marquée de couleur entre ces espèces chimiques permet de déceler sûrement les effets de la pyro-électricité sur la tourmaline.

Un électromètre sensible peut être utilisé pour l'étude quantitative de la pyro-électricité.

La pyro-électricité n'est observable que dans les cristaux possédant des axes polaires privilégiés. On appelle axes p r i v i l é g i é s des axes qui ne possèdent pas d'axes congruents ou symétriques par rapport à un plan. Les axes p o l a i r e s sont des axes dont les extrémités opposées ne peuvent pas être amenées en coïncidence par les éléments de symétrie du cristal. Les axes polaires privilégiés et, par suite, les phénomènes pyro-électriques sont donc possibles seulement dans les 10 classes suivantes: L^1, L^2, L^3, L^4, L^6, P, $L^2 2P$, $L^3 3P$, $L^4 4P$, $L^6 6P$.

Les phénomènes pyro-électriques se manifestent très nettement sur les cristaux de tourmaline, classe $L^3 3P$ (fig. 306) et sur les cristaux d'acide tartrique, classe L^2 (fig. 307).

Les charges électriques peuvent également apparaître sur certaines parties des cristaux lorsqu'on exerce sur le cristal diélectrique des forces extérieures pouvant être des actions mécaniques. Cette action peut être positive (étirement) ou négative (compression). Dans les deux cas les charges apparaissant en un même point du cristal sont de signes différents. *Ce phénomène est appelé piézo-électricité directe.* Il a été démontré que sous l'action d'un champ électrique un cristal se déforme élastiquement, c'est-à-dire qu'il s'allonge ou se contracte. *Ce phénomène est appelé piézo-électricité inverse.*

Les charges apparaissent aux extrémités des directions polaires. C'est pourquoi la piézo-électricité, directe ou inverse, ne peut se manifester que dans des cristaux qui n'ont pas de centre de symétrie, c'est-à-dire dans les cristaux des classes suivantes: L^1, L^2, L^3, L^4, L^6, L_4^2, P, $L^2 2P$, $L^3 3P$, $L^4 4P$, $L^6 6P$, $L^3 P$, $3L^2$, $L^3 3L^2$, $L^4 4L^2$, $L^6 6L^2$, $L_4^2 2L^2 2P$, $L^3 3L^2 4P$, $3L^2 4L^3$, $3L^4 4L^3 6L^2$, $3L^2 4L^3 6P$. Dans cette liste il faut rayer la classe $3L^4 4L^3 6L^2$, parce que toutes les constantes piézo-électriques de cette classe sont nulles.

Les phénomènes piézo-électriques direct et inverse ont été largement utilisés pour la résolution de problèmes techniques très divers. Nous n'énumérerons ici que les principaux: mesure de la pression dans les tubes à canons en action, production d'ondes de longueur stable dans les émetteurs radio-électriques, mesure des fonds marins, transmission de signaux radio-électriques dirigés qui ne peuvent être reçus que par le récepteur auquel ils sont destinés. Le quartz et le sel de Seignette (tartrate de potassium et de sodium) sont les principales substances piézo-électriques dont on utilise les cristaux.

L'intensité de l'effet piézo-électrique varie dans le cristal avec la direction considérée. De plus, les cristaux de différentes espèces n'ont pas des effets piézo-électriques identiques.

Considérons un exemple. Dans le quartz (symétrie $L^3 3L^2$) les trois axes binaires sont des axes polaires. Découpons dans ce cristal une lame en forme d'un parallélépipède de façon que certaines de ses faces soient perpendiculaires à l'un des axes L^2 appelés axes électriques, tandis que les autres faces soient orientées parallèlement à L^3 (fig. 308). Si l'on exerce des tensions sur les diverses faces de cette lame, celles-ci auront des charges électriques différentes.

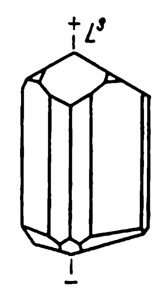


Fig. 306. Charges positives et négatives dans un cristal de tourmaline

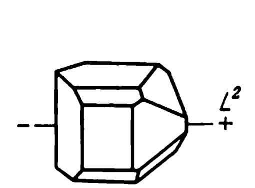


Fig. 307. Charges positives et négatives sur un cristal d'acide tartrique

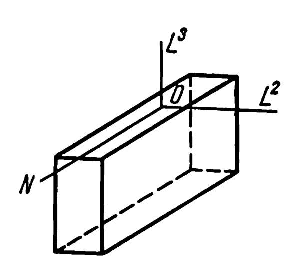


Fig. 308. Lame de quartz taillée perpendiculairement à un axe électrique

Si, par exemple, la force de tension f est parallèle à L^2, les faces qui lui sont perpendiculaires se chargent l'une positivement et l'autre négativement.

La charge électrique q est indépendante des dimensions de la lame. On a $q_{L^2} = kf$, avec k — constante piézo-électrique du quartz. Si la force de tension f est parallèle à L^3, les faces ne se chargent pas électriquement : $q_{L^3} = 0$. Si la force de tension est perpendiculaire à L^2 et à L^3 (axe N sur la fig. 308), les faces chargées sont les mêmes que dans le premier cas, mais leurs signes sont inverses : $q_N = k\frac{n}{b}f$, avec n — longueur de l'arête parallèle à la force f et b — épaisseur de la lame parallèlement à l'axe électrique L^2.

Propriétés magnétiques des cristaux

Pour savoir si une substance déterminée est paramagnétique ou bien diamagnétique, il faut désorienter les particules élémentaires qui la composent. On broie l'espèce cristalline en une poudre très fine dont on remplit un tube en verre très mince ; celui-ci est ensuite suspendu à un fil dans un champ magnétique.

Les cristaux monoréfringents sont les seuls dans lesquels la force paramagnétique ou diamagnétique induite est la même dans toutes les directions. Une sphère taillée dans un tel cristal ne prend pas une position quelconque dans un champ magnétique.

Dans les cristaux optiquement uniaxiaux l'induction est minimale ou maximale dans la direction de l'axe optique. Une sphère taillée dans un cristal paramagnétique doit être suspendue de façon à pouvoir tourner autour d'un diamètre perpendiculaire à l'axe optique. Si l'axe optique est parallèle à l'induction magnétique maximale, la sphère s'oriente parallèlement aux lignes de force du champ. Si, au contraire, la direction de l'axe est la direction de l'induction minimale, la sphère s'oriente perpendiculairement aux lignes de force. Une sphère taillée dans un cristal diamagnétique a un comportement contraire.

Dans les cristaux optiquement biaxiaux l'induction magnétique est représentée par un ellipsoïde à trois axes inégaux. Dans les cristaux à triple symétrie au point de vue optique les directions de l'induction magnétique coïncident avec les directions principales des vibrations lumineuses. Dans les cristaux à symétrie unique il n'y a qu'une direction qui coïncide avec la direction principale des vibrations lumineuses. Les cristaux tricliniques ne manifestent aucun lien entre les directions principales magnétiques et optiques.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre premier. **Domaine de la cristallographie. Liens avec les autres sciences. Historique** . . . 5

Historique . . . 6

Propriétés principales des corps cristallisés . . . 10

Corps cristallisés et corps amorphes . . . 13

Chapitre II. **Formation et croissance des cristaux** . . . 16

Forme d'équilibre des cristaux . . . 25

Energie de cristallisation . . . 26

Les conditions de la dissolution des cristaux . . . 27

Méthodes de fabrication de cristaux uniques en bain de fusion . . . 28

Méthode de cristallisation à partir d'une solution . . . 30

Chapitre III. **Loi de constance des dièdres. Mesures des angles des cristaux** . . . 34

Analyse des résultats des determinations des angles des cristaux. Principes des projections . . . 40

Chapitre IV. **Notions de symétries cristallines** . . . 51

Combinaison des éléments de symétrie . . . 56

Chapitre V. **Recherche de tous les types de symétrie cristalline possibles** . . . 60

Chapitre VI. **Loi des caractéristiques entières. Grandes catégories de symétries ou syngonies. Placement des cristaux** . . . 67

Notations de Schoenflies . . . 72

Notations de A. Choubnikov . . . 73

Placement des cristaux . . . 73

Placement des cristaux dans divers systèmes cristallins . . . 74

Chapitre VII. **Loi des zones cristallines. Relation entre les notations des faces et des arêtes** . . . 88

Chapitre VIII. **Loi des limites cristallographiques. Analyse cristallochimique** . . . 99

Chapitre IX. **Formes de croissance cristalline. Formes réelles et idéalisées. Description des formes des divers systèmes. Combinaisons de formes** . . . 106

Formes simples des systèmes inférieurs . . . 112

Formes simples des systèmes intermédiaires . . . 113

Formes simples du système cubique . . . 115

Combinaisons de formes simples . . . 117

C h a p i t r e X. **Groupement des formes simples par classes cristallines** 124

C h a p i t r e XI. **Aspects externes et caractéristiques des cristaux naturels. Macles** 148

C h a p i t r e XII. **Structure des cristaux** 155
Réseau tridimensionnel 155
Opérations de symétrie des figures de dimension infinie 156
Caractères des symétries des réseaux tridimensionnels 158
Réseaux de translation 158
Groupes d'espace géométriquement possibles ou groupes de symétrie 160
Liaisons existant entre les particules matérielles dans les cristaux naturels 161

C h a p i t r e XIII. **Etude de la structure cristalline par les rayons X** 162

C h a p i t r e XIV. **Eléments de l'analyse structurale. Structures types** 170
Eléments de cristallochimie 170
Structures cristallines types 176
Assemblages compacts 181

C h a p i t r e XV. **Les principales propriétés optiques des cristaux** . . . 184
Principes de l'optique géométrique 184
Propagation de la lumière dans un milieu anisotrope 186
Polarisation de la lumière; surfaces caractéristiques des propriétés optiques des cristaux 186
Lumière polarisée 191
Principe du microscope polarisant 194
Mesure des indices de réfraction 195

C h a p i t r e XVI. **Observations microscopiques des principales propriétés optiques des cristaux** 201
Phénomènes d'interférences des rayons lumineux dans les cristaux 201
Procédés élémentaires de détermination des constantes optiques des cristaux 205
Dispersion des angles d'axes optiques et de leurs bissectrices 208
Absorption de la lumière par les cristaux 209
Rotation du plan de polarisation 210
Méthode de Fédorov 211
Propriétés optiques des cristaux 212

C h a p i t r e XVII. **Propriétés mécaniques, thermiques, électriques et magnétiques des cristaux** 214
Propriétés mécaniques des cristaux 214
Propriétés thermiques des cristaux 221
Propriétés électriques des cristaux 222
Propriétés magnétiques des cristaux 224
Index 228

INDEX

Absorption de la lumière par les cristaux 219
Acide borique 125
Acide oxalique anhydre 130
Acide salicylique 127
Acide tartrique 126, 223
Aliavdine 107
Aluminosilicate de calcium 133, 134
Aluns 153
Amplitude de la vibration 185
Analyseur 194, 195
Angles axiaux 68
Angström 162, 171
Apatite 141, 216
Assemblages compacts 183
Association de Baben 153
Association de formes simples 117
Association de Karlsbad 152, 153
Association de l'albite 153
Association de Manebach 152, 153
Association du Brésil 151, 152
Association du Dauphiné 151, 152
Association du Japon 151, 152
Association périclinique 153
Axe de symétrie 52
Axe de symétrie composée 54-55
Axe de la zone 88
Axe d'inversion 55
Axe hélicoïdal 157
Axe polaire 223
Azotate de plomb 144
Azotate de potassium 130

Babinet 38
Bartholin 6
Barker 104
Bélov 10, 79, 183
Bénitoïte 140
Berkovitch 217
Bertrand, lentille de 194
Béryl 143
Bidodécaédrique, classe 144
Bipyramidale bihexagonale, classe 143
Bipyramidale bitétragonale, classe 132
Bipyramidale bitrigonale, classe 141
Bipyramidale hexagonale, classe 141
Bipyramidale tétragonale, classe 132
Bipyramidale trigonale, classe 140
Blende (sphalérite) 145, 146
Boldyrev, réseau de 48
Bragg 10, 163, 165
Bravais 60, 94, 95, 158
Bridgman 29

Cadmium 177
Calamine 128, 129
Calcite 6, 138
Calcul cristallographique 94
Carangeot 7
Catalogue des cristaux 104
Centre de symétrie 54
Centre d'inversion 54
Chafranovski 105
Chalcanthite 125
Chalcopyrite 133, 136
Chlorate de sodium 144
Chlorure d'ammonium 147
Chlorure mercurique 130
Choubnikov 10, 31, 32, 70-71
Cinabre 136
Classe cristalline 60
Clivage 214-216
Cobaltine 145
Cocaïne 126
Coefficient de solubilité 30
Coin de quartz 205-206
Collimateur 36
Combinaison de formes simples 117
Combinaison des éléments de symétrie 56-59
Congruence, égalité de 52
Constantes géométriques de l'espèce cristalline 69
Construction du réseau de Wulff 48
Corps amorphes 13
Corps anisotropes 11
Corpuscules 6
Corrosion, figures de 27
Courants (ou gradients) de concentration 22-23

Courbe de refroidissement 13-14
Courbe de solubilité 30
Courbes isogyres 204
Cristal (forme) idéal ou limite 99
Cristal tournant, méthode du 168-169
Cristaux accolés et cristaux distordus 148
Cristaux en forme d'aiguilles 149
Cristaux liquides 28
Cuivre 147, 170
Cuprite 145
Cyanure de mercure 133, 134

Debye — Scherrer, méthode de 166
Déformation plastique et élastique 218-219
Densité réticulaire 34
Désignation (ou ordre) des axes 52
Détermination du degré de la dureté 216-218
Développement de l'ensemble de faces 93
Diagramme de Debye 167
Diamant 177, 218
Diédrique axiale, classe 125
Diédrique sans axes, classe 126
Dioptase 137
Dispersion des axes optiques 208
Dispersion des bissectrices 209
Dissolution des cristaux 27
Distance nodale 155
Distance polaire 40-41
Domaine de métastabilité 20
Domaine des solutions instables 20
Dufait 99
Dureté des cristaux 216

Echelle de dureté 218
Echelle de Mohs 216-218
Effet de la sélectivité 28
Egalité de congruence 52
Egalité de réflexion 52
Eléments de symétrie 51
Ellipses de Cassini 204
Ellipsoïde de Fresnel 189
Enantiomorphes, figures 52
Energie de cristallisation 26
Energie superficielle 25
Ereméev 8
Eroféev 8
Erythrite 131, 132
Etirement 99
Etude des formes simples 110
Euler 57

Faces biunitaires 75
Face-unité (ou unitaire) 68
Famille des faces du système cubique 93
Famille des faces du système hexagonal 95
Fédorov 9, 49, 99-104
Fer, structure du 176
Ferricyanure (prussiate rouge) 127
Ferrocyanure (prussiate jaune) 127
Ferrocyanure de rubidium 124
Figures de choc 220
Figures de corrosion 27
Flint 38, 39, 48, 50
Fluorine 179, 181
Formations vicinales 149
Forme d'équilibre des cristaux 25
Forme simple (définition) 107
Formes simples des systèmes inférieurs 112
Formes simples des systèmes intermédiaires 113
Formes simples du système cubique 115
Formes squelettiques 25
Fréquence de vibration 185
Fresnel 189
Fumerolles sèches 17

Gadoline 8, 60
Gibbs 25
Glissement 219
Goldschmidt, loi de 174
Goniomètre d'application 36
Goniomètre de Fédorov 38, 39
Goniomètre de Flint 38, 39
Goniomètre de Goldschmidt 38
Goniomètre optique à deux cercles (ou goniomètre théodolite) 37
Goniomètre optique (à réflexion) à un cercle 36-39
Goniomètres 7
Graphite (structure) 178
Greenockite 141, 142
Grossulaire 147
Groth 99, 174
Groth, règles de 174
Groupements réguliers 153
Groupes d'espace 160
Gypse 127

Haidinger 209
Haüy 7
Hématite 138, 139
Hémitropie ou macle mécanique 150, 219
Hexatétraédrique, classe 145
Hexaoctaédrique, classe 147
Hooke 219

Hooke, loi de 220
Huessel 8
Huyghens 6, 184
Hyposulfite 127
Hyposulfite de calcium 124

Impuretés dans la solution 24
Inclinaison incidente 163
Indicatrice optique 190
Indice de coordination (coordinence) 172
Indices de l'arête 88
Indices de la face 73
Interférence en lumière convergente 203
Interférence en lumière parallèle 202
Inversion 54
Iodate de sodium 135, 136
Iode 130
Iodure de cadmium (structure) 181
Isomorphisme 175
Isomorphisme hétérovalent 176

Kepler 6
Khrouchtchev 217
Kiropoulos 28-29
Kokcharov 8

Lactose 126
Laseau, lentille de 194
Laue 8, 162
Laue, méthode de 164
Liamina 10
Limites cristallographiques, loi des 99
Limites de stabilité 173
Loi de constance des dièdres 35
Loi de l'ordonnancement du développement des faces 35
Loi des caractéristiques entières (ou des indices rationnels) 67
Loi des limites cristallographiques 99-105
Loi des zones cristallines 88
Lomonossov 6, 7
Longitude 40
Longueurs numériques et nombres caractéristiques 68
Longueurs unitaires 68

Macles 149-153
« Macle » des spinelles 151
Magnésium (structure) 177
Maille du réseau tridimensionnel 155
Mallard 99
Martens, scléromètre de 217
Maxwell 184
Mesure des angles des cristaux 37
Mesure des indices de réfraction 195-200
Méthode d'immersion 198-200
Microduromètre 217
Mikhéev 105
Milieu anisotrope 186
Miller 7, 73, 82
Module de Young 220
Monoédrique, classe 124

Naumann 7
Neumann 7
Nitrure de bore 178, 179
Notations de Choubnikov 70, 71, 73
Notations de Schoenflies 71, 72
Notation des formes simples 109
Notation d'une arête 89
Notation d'une face 74

Onde extraordinaire 188
Onde ordinaire 188
Orthose 153
Paralléloèdre de Fédorov 103
Pentaérythrite 131, 132
Permanganate de potassium 130
Phénacétine 127
Phénacite 137, 138
Phosphate acide d'argent 140
Piézo-électricité (propriétés) 223, 224
Piézo-électricité directe et inverse 223
Pinacoïdale, classe 125
Pince à tourmaline 192
Placement de Fédorov 82
Placement de Miller 73, 82
Placement des cristaux 73
Placement des cristaux hexagonaux (Bravais) 78-82, 95
Placement unique 102
Plan de glissement 158
Plan de symétrie (ou miroir) 51, 52
Plaque de gypse orientée 206
Plaque de mica orientée 206
Platine universelle de Fédorov 212
Pléochroïsme 209
Plomb, azotate de 144
Polarisation de la lumière 186-191
Polariseur 194
Pôle analogique 222
Pôle antilogique 222
Polymorphisme 174-176
Prisme de Nicol 193-194
Probabilité de placement 104
Projection axonométrique 44
Projection gnomonique 41
Projection sphérique 40, 41

Projection stéréographique 41
Propriétés électriques des cristaux 222
Propriétés mécaniques des cristaux 214
Propriétés principales des cristaux 10
Propriétés thermiques des cristaux 221-222
Pseudo-symétrie 151
Pyramidale bihexagonale, classe 141
Pyramidale bitétragonale, classe 132
Pyramidale bitrigonale, classe 137
Pyramidale hexagonale, classe 140
Pyramidale trigonale, classe 136
Pyramides de croissance 22
Pyrite 145
Pyro-électricité (propriétés) 222-224

Qualité du placement 103
Quartz 35

Raies horizontales 168
Rammelsberg 99
Rangée du réseau 12, 155
Rapport entre la dureté et la composition chimique 217-218
Rayons atomiques 172
Rayons ioniques 172
Réalgar 127
Recherche de types de symétrie 60-66
Recristallisation naturelle (ou transformation polymorphique) 16
Réflexion, égalité de 52
Régulateur thermique 31
Relation entre les indices des faces et des arêtes 88-90
Réseau à bases centrées 158, 160
Réseau à faces centrées 158, 160
Réseau centré 158, 160
Réseau de Boldyrev 48, 50
Réseau de Fédorov 49
Réseau de Flint 48, 50
Réseau de translation 158
Réseau de Wulff 47, 48
Réseau équatorial 46, 47
Réseau plan (ou bidimensionnel) 155
Réseau polaire 46, 47
Réseau simple 158, 160
Rhombo-bipyramidale, classe 129
Rhomboèdre 114, 115
Rhomboédrique, classe 137
Rhombo-prismatique, classe 126
Rhombo-pyramidale, classe 128
Rhombo-tétraédrique, classe 127
Röntgen 8, 162
Rotation angulaire élémentaire 52
Rotation, opération de 52
Rubidium, ferrocyanure de 124

Saccharose 126
Saillies de croissance 27
Scalénoédrique bitrigonale, classe 137
Scalénoédrique tétragonale, classe 134
Scheelite 131, 132
Schoenflies 160
Scléromètre de Martens 217
Scléromètre de Seebeck 217
Seconde cristallisation, opération de 16
Seebeck, scléromètre de 217
Silicates (structure) 179-181
Silico-molybdate de potassium 141
Sinusoïde 185
Sous-refroidissement 18, 19
Stade de cristallisation 16-17
Sténon, Nicolas 35
Structure de la fluorine 180, 181
Structure des silicates 179, 180, 181
Structure du chlorure de césium 177, 178
Structure du chlorure de sodium 177, 178
Structure du cuivre 176
Structure du diamant 177
Structure du fer 176
Structure du graphite 177
Structure du magnésium 177
Structure du nitrure de bore 178, 179
Structure du rutile 179, 181
Structure du sulfure de zinc 178
Structure du zinc 177
Struvite 128
Sublimation 17
Succine-iodimide 131, 132
Sulfate de cuivre (chalcanthite) 125
Sulfate de magnésium (epsomite) 128
Sulfites 127
Sulfure de mercure 136
Sulfure de zinc 178
Surface d'onde 188, 189
Symétrie 51
Symétrie du réseau tridimensionnel 157-158
Symétrie, éléments de 51
Symétrie inverse (ou inversion) 54
Syngonie ou système de symétrie (définition) 69
Système hexagonal 138
Système rhombique 127

Tartrate d'antimonyle et de potassium 127
Tartrate d'antimonyle et de strontium 140

Tchapsky 38
Tétraèdre rhombique 113
Tétraèdre tétragonal 113, 115
Tétraédrique tétragonale, classe 134
Tétraédrite (ou panabase) 145
Thermostat de Choubnikov 31, 32
Thermostat de Wulff 30, 31
Tolyl-phényl-cétone 137
Tourmaline 137
Transformations homogènes 102
Transformations (ou opérations) symétriques 51-55
Trapézoédrique hexagonale, classe 140
Trapézoédrique tétragonale, classe 130
Trapézoédrique trigonale, classe 136
Trichloroacétate de potassium 132
Tritétraédrique, classe 143
Types de liaisons 161
Type de symétrie 60

Van der Waals 161
Variantes polymorphiques 174
Vassiliev 10
Verneuil 29
Vésuvianite 133 134,
Vibration harmonique 184, 185
Viseur (du goniomètre) 37

Weiberg 134
Weiss 7
Wollaston 7, 37
Wulfénite 130
Wulff 9, 31, 47, 163

Young, module de 220

Zone 10
Zonée, structure 20, 21

A nos lecteurs

Les Editions Mir vous seraient tres reconnaissantes de bien vouloir leur communiquer votre opinion sur le contenu de ce livre, sa traduction et sa presentation, ainsi que toute autre suggestion

Notre adresse:
Editions Mir, 2, Pervi Rijski pereoulok,
Moscou, I-110, GSP, U.R.S.S.

Imprime en Union Sovietique